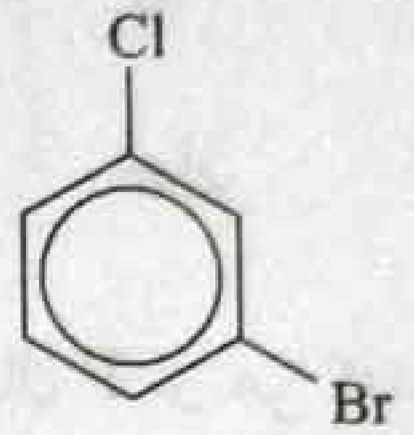
www.jamshimi.ir

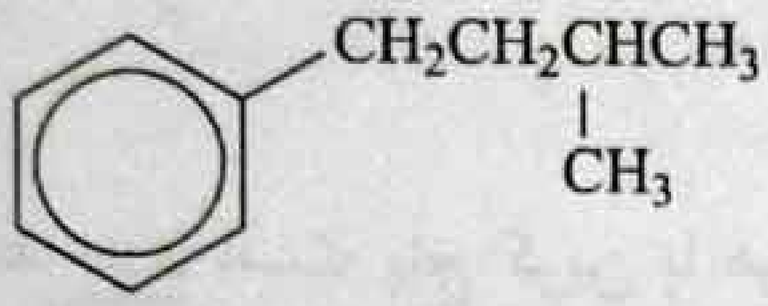
خودآزمایی‌های فصل اول

۱- اسامی صحیح IUPAC ترکیبات زیر را بنویسید.

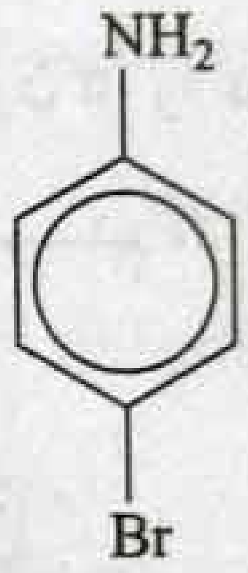
الف)



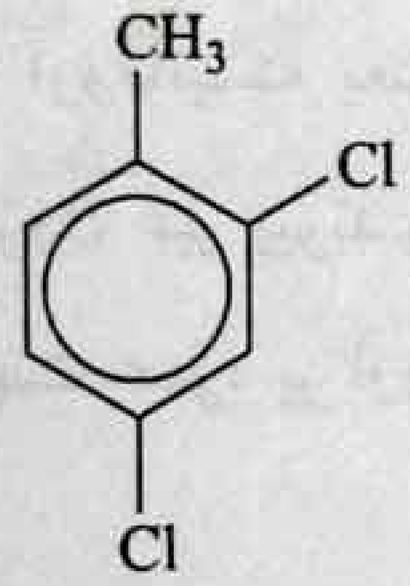
ب)



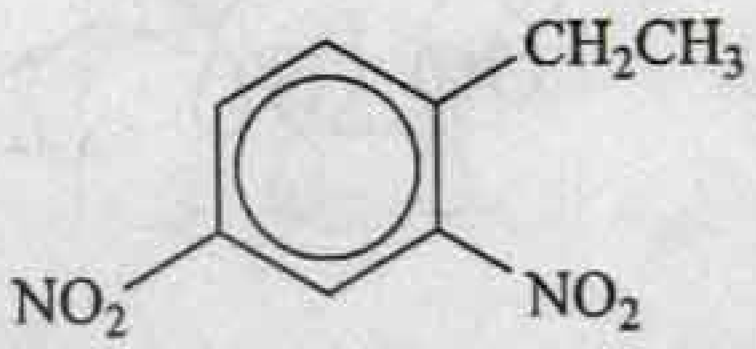
ج)



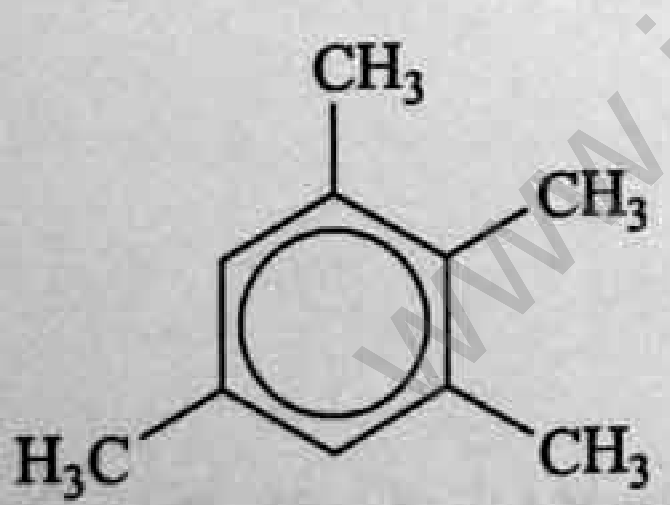
د)



هـ)



و)



www.jamshimi.ir

پاسخ:

الف) ۱- برمو -۳- کلروبنزن (m-برمو کلرو بنزن)

ب) (۳- متیل بوتیل) بنزن

ج) ۴- برموآنیلین (p- برموآنیلین)

د) ۲ و ۴- دی کلرو تولوئن

هـ) ۱- اتیل -۲ و ۴- دی‌نیتروبنزن

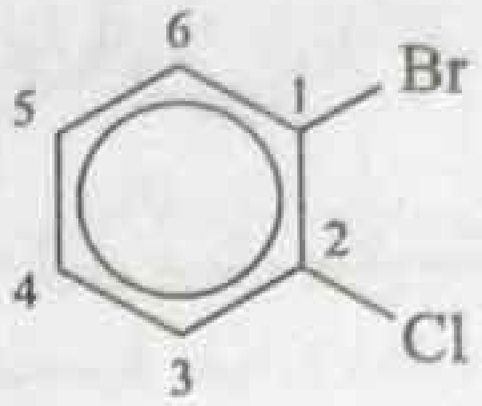
و) ۱و ۲ و۳ و ۵- تترا متیل بنزن

www.jamshimi.ir

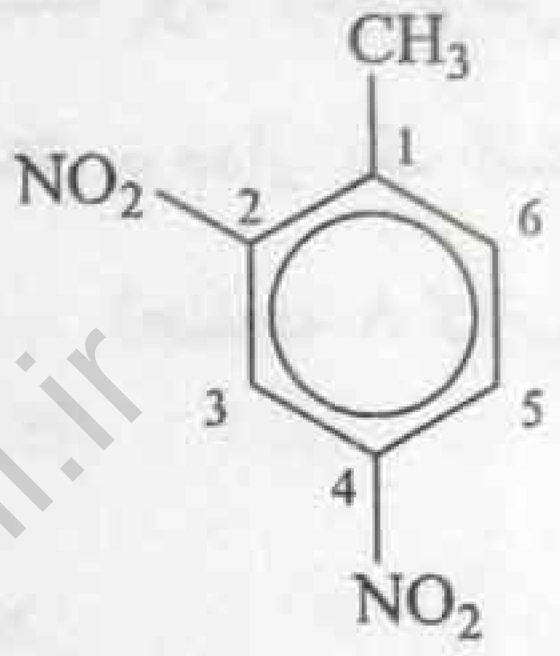
۲- نام‌های زیر صحیح نیستند نام IUPAC صحیح و ساختمان هر یک را رسم کنید.
(صفحه ۶ کتاب درسی)

الف) ۲- برمو -۳- کلرو بنزن
ب) ۴ و ۶- دی نیتروتولوئن
ج) ۴- برمو -۱- متیل بنزن
د) ۲- کلرو – p- گزیلن

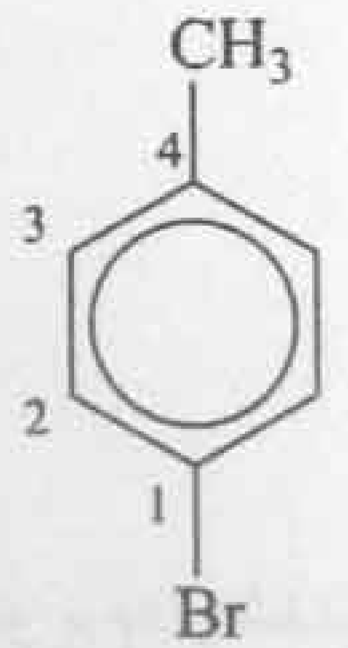
پاسخ:

الف)


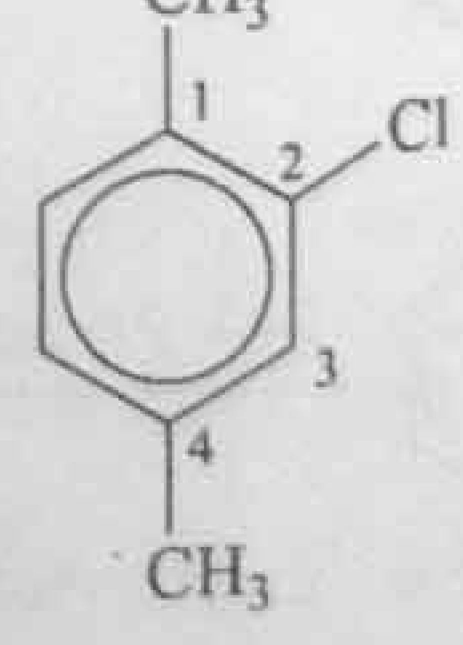
۱- برمو-۲- کلرو بنزن (o- کلرو برموبنزن)

ب)


۲ و ۴- دی نیترو تولوئن

ج)


۱- برمو -۴- متیل بنزن (p- برمو تولوئن)

د)


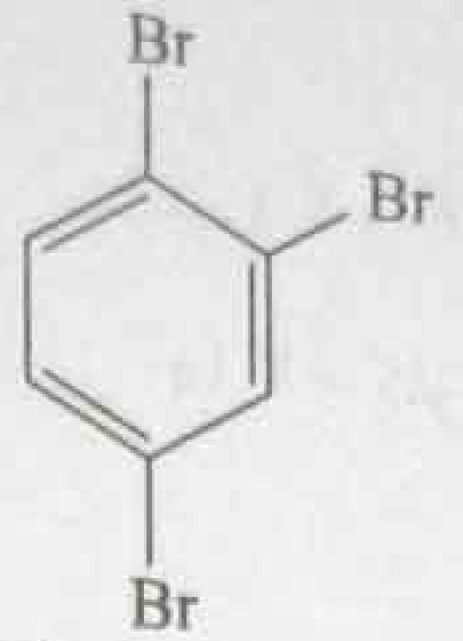
۲- کلرو -۱و ۴- دی متیل بنزن

۳- طبق تئوری ککوله چند مشتق تری‌برموبنزن امکان‌پذیر است؟ ساختمان آن‌ها را رسم کنید و نامشان را بنویسید. (صفحه ۸ کتاب درسی)

www.jamshimi.ir

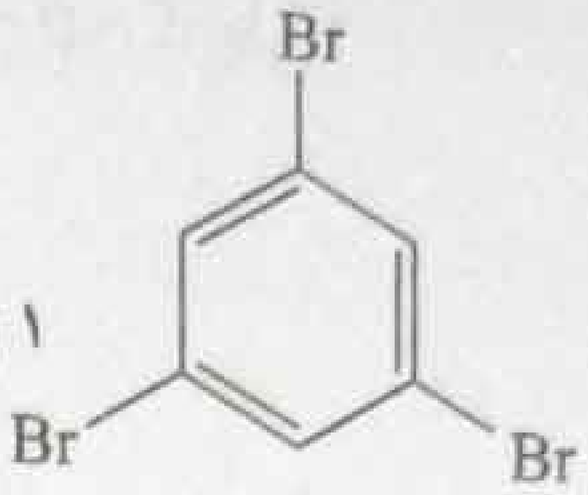
www.jamshimi.ir

پاسخ:



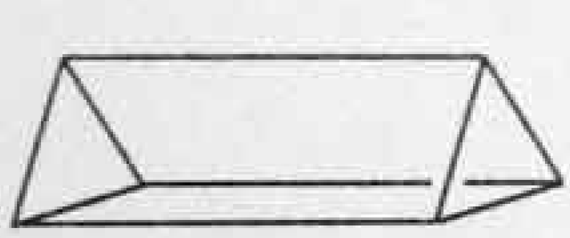
۱ و ۲و ۴- تری برموسیکلوهگزاتری ان

۱ و ۲ و ۳- تری برموسیکلوهگزاتری‌ان

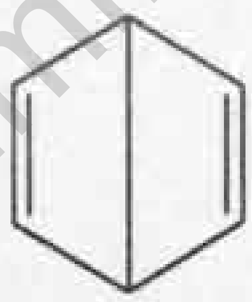


۱ و ۳ و ۵- تری برمو سیکلو هگزاتری ان

۴- ساختمان‌های زیر با فرمول C_6H_6 زمانی برای بنزن پیشنهاد شده بود. اگر فرض کنیم در این ساختمان‌ها برم بتواند جایگزین هیدروژن گردد، چند مشتق برم‌دار یک استخلافی و نیز چند مشتق دی‌برمو برای هر یک امکان‌پذیر است؟ (صفحه ۸ کتاب درسی)



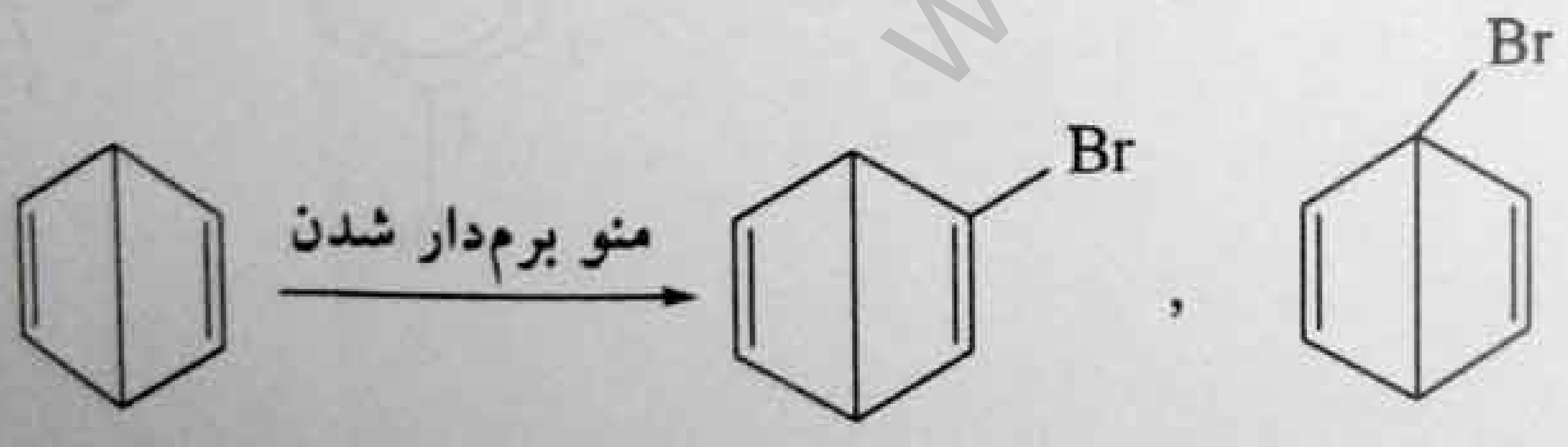
بنزن لدنبرگ



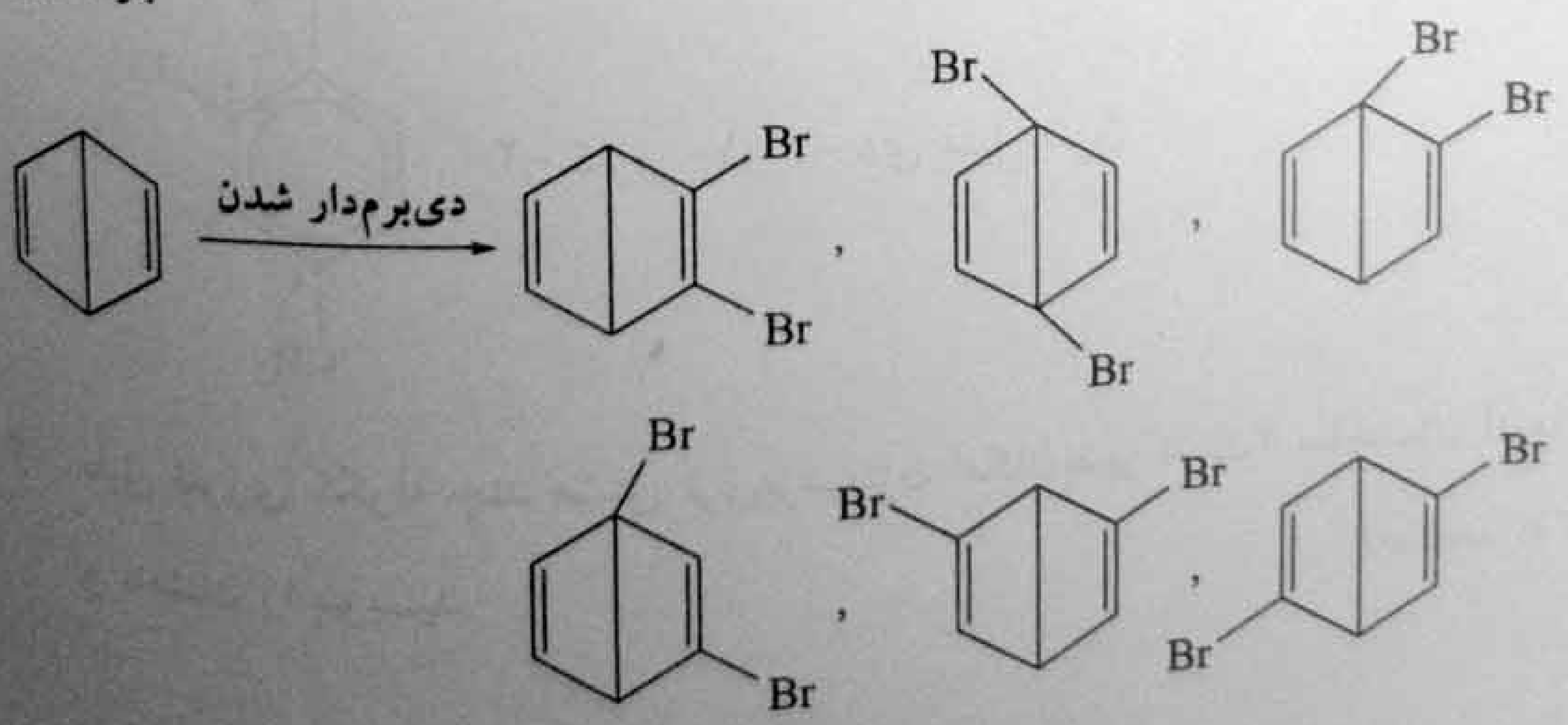
بنزن دوار

www.jamshimi.ir

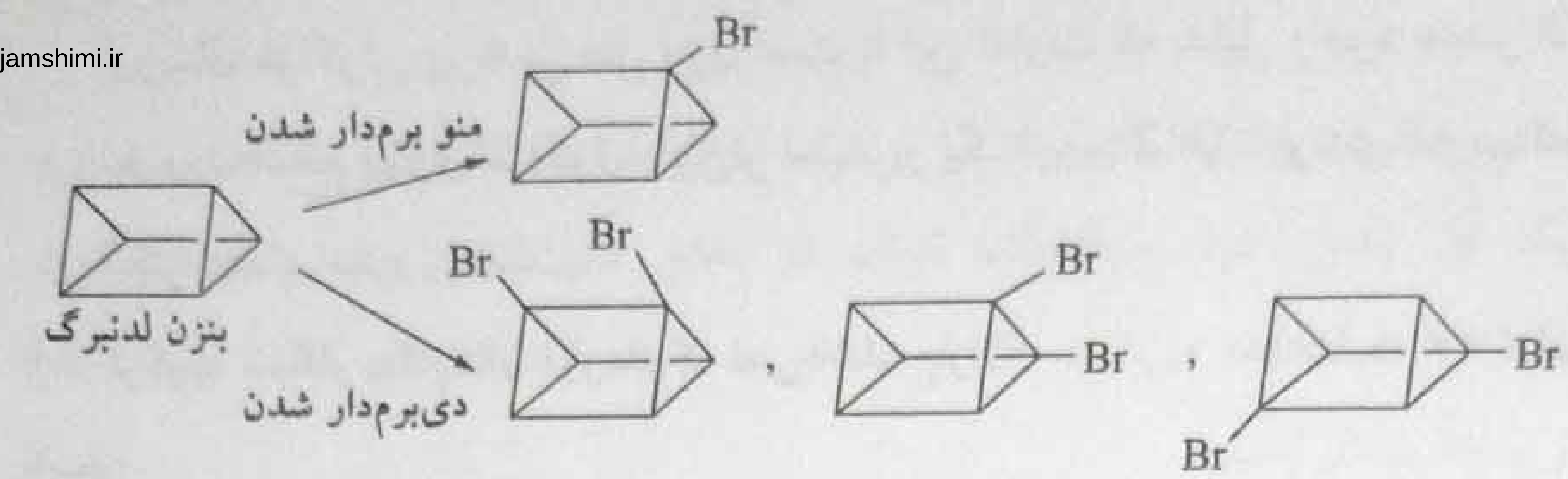
پاسخ:



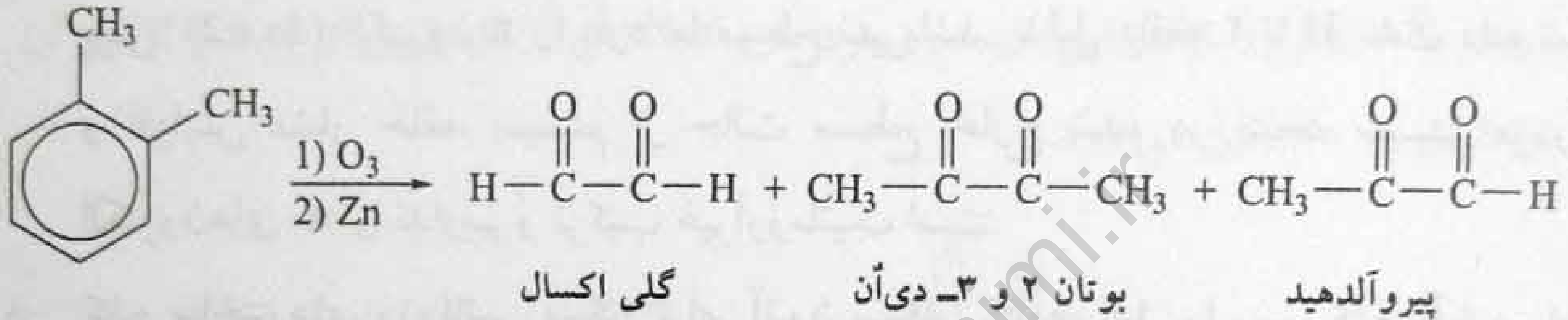
بنزن دوار



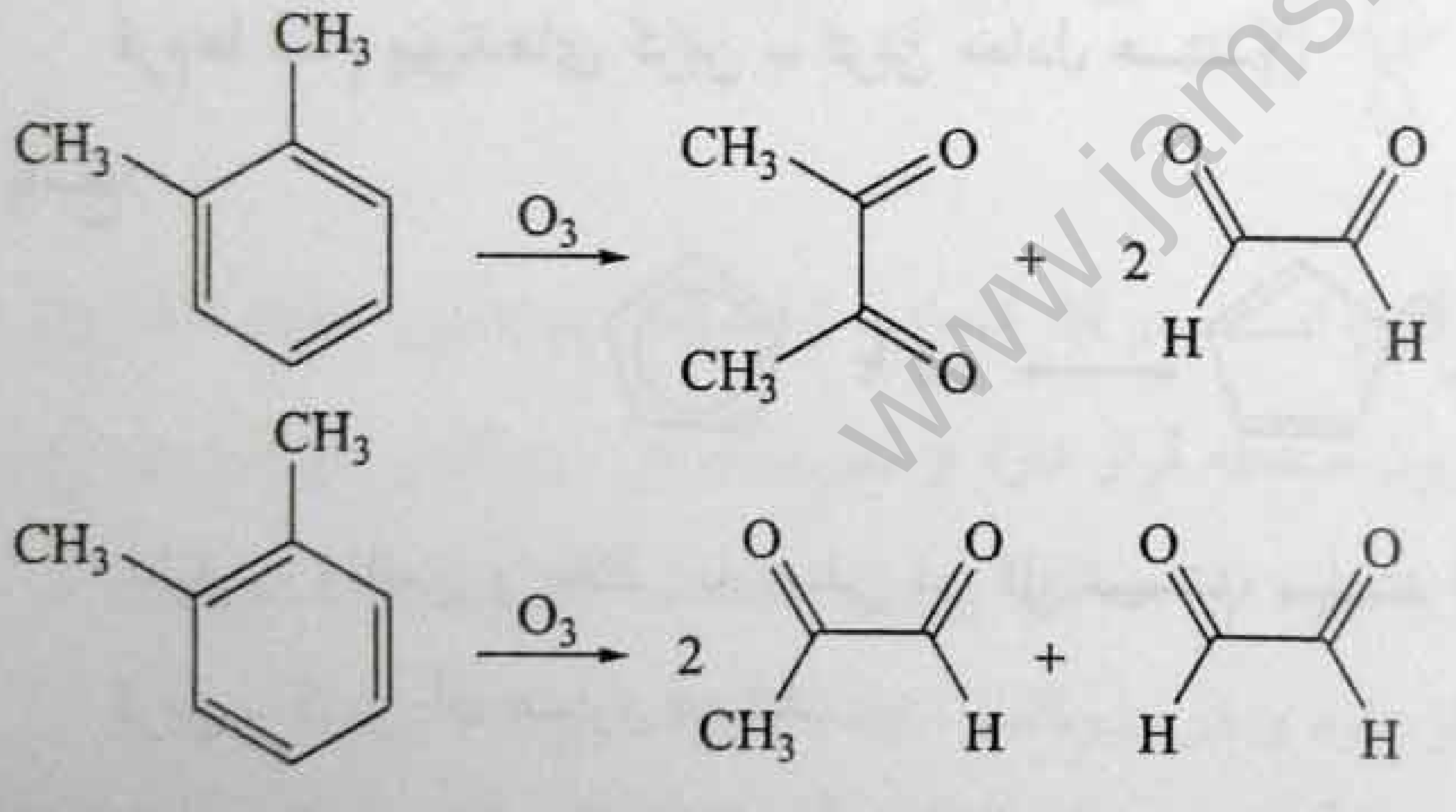
www.jamshimi.ir



۵- در سال ۱۹۳۲، ازونولیز O- زایلن بررسی شد و سه محصول را جدا کردند. اگر O- زایلن هیبرید رزونانس دو ساختمان ککوله باشد، نسبت این ۳ محصول چگونه است؟ نسبت مشاهده سه قسمت گلی‌اکسال، دو قسمت پیروآلدهید و یک قسمت بوتان ۲ و ۳- دی‌اون می‌باشد. **(صفحه ۱۲ کتاب درسی)**



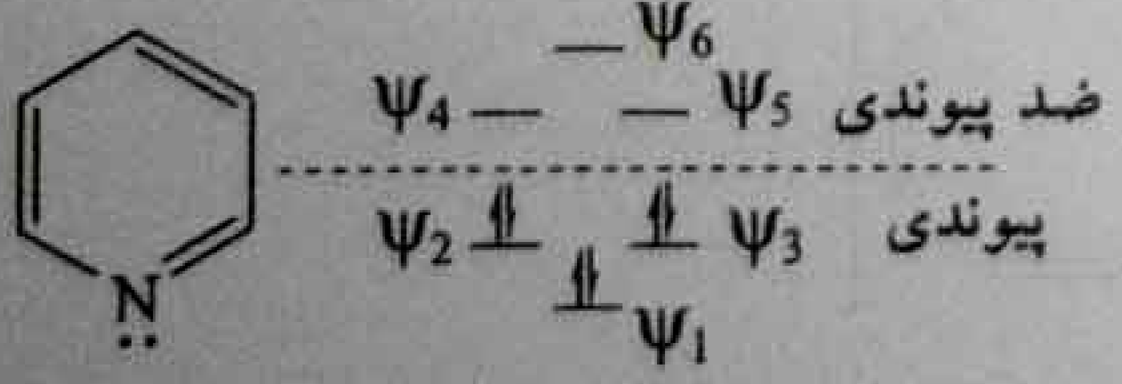
پاسخ:



با توجه به واکنش‌های فوق و مشاهدات تجربی هر دو فرم زرونانس ککوله در ساختمان o- زایلن سهیم هستند.

۶- تصویر اوربیتال مولکولی پیریدین را رسم کنید. **(صفحه ۱۴ کتاب درسی)**

پاسخ:



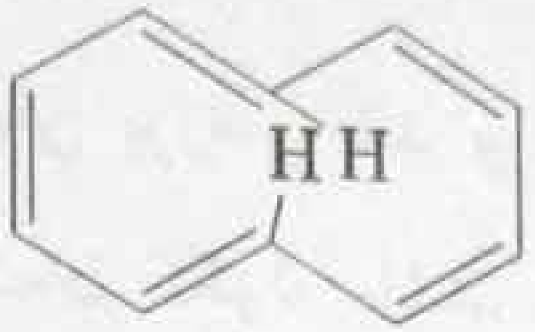
www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

اوربیتال مولکولی پیریدین مثل بنزن است با این تفاوت که بدلیل وجود عنصر الکترونگاتیو نیتروژن سطح انرژی مولکول پایین‌تر است. و یک اوربیتال غیر پیوندی داریم که مربوط به الکترون‌های نیتروژن است.

۷- ترکیب سیکلو دکاپنتاان آروماتیک نمی‌باشد. چرا؟ **(صفحه ۱۷ کتاب درسی)**

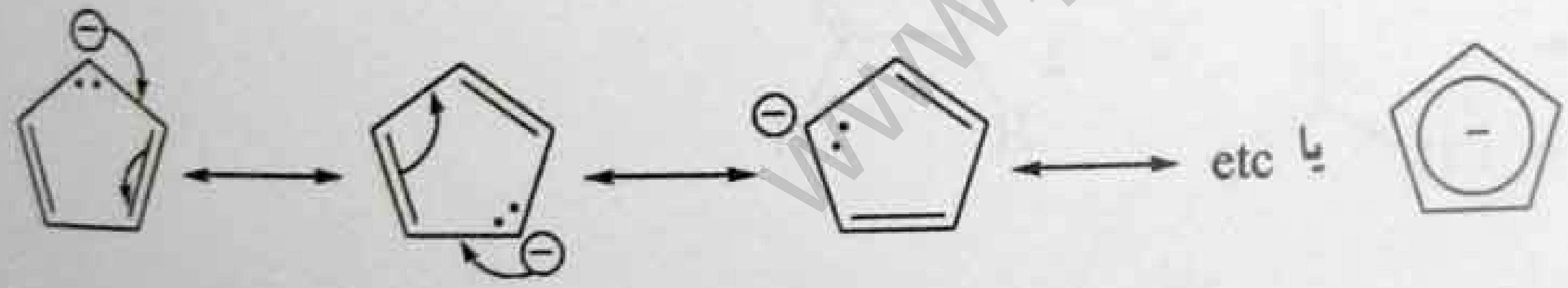
پاسخ:



یک مولکول برای این که آروماتیک باشد باید اولاً مسطح باشد تا همپوشانی مؤثر اوربیتال‌های p صورت بگیرد. ثانیاً $(4n+2)$ الکترون π داشته باشد. این ترکیب شرط دوم یعنی $(4n+2)$ الکترون π را دارد اما مسطح نمی‌باشد. بدلیل دافعه ۲ تا H نشان داده شده و افزایش فشار حلقه، سیستم از حالت مسطح خارج شده در نتیجه سیستم مزدوج الکترون‌های π را نداریم و ترکیب غیرآروماتیک است.

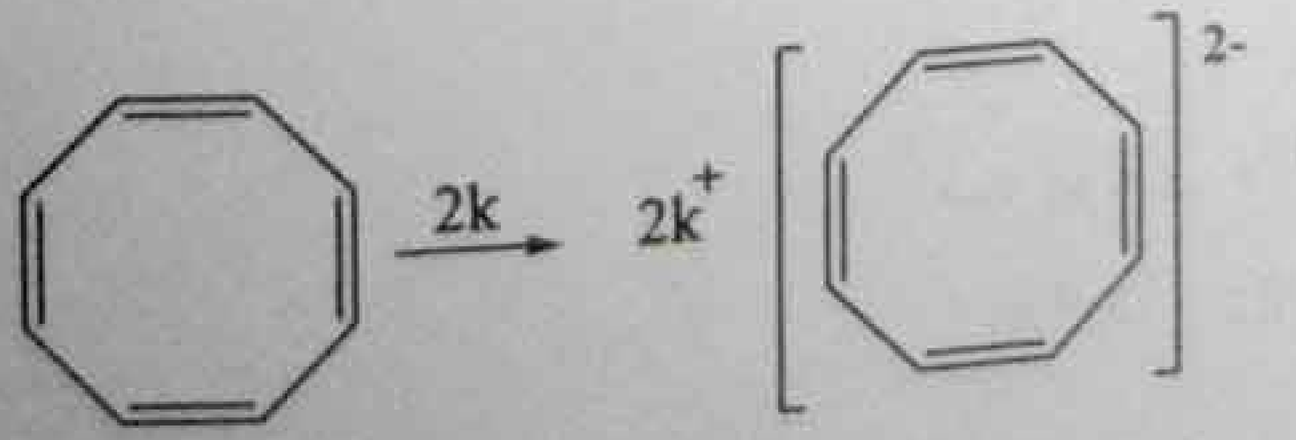
۸- کلیه ساختارهای رزونانس ممکن برای آنیون سیکلو پنتادی انیل را رسم کنید. آیا در این فرم‌ها تمام پیوندهای کربن ـ کربن معادل هستند؟ **(صفحه ۲۰ کتاب درسی)**

پاسخ:



بدلیل رزونانس و پخش بار منفی در کل سیستم، سیستم آروماتیک است و تمام پیوندهای کربن ـ کربن آن هم‌ارز هستند.

۹- با این که سیکلو اکتاتترا‌ان آروماتیک نیست به آسانی از پتاسیم ۲ الکترون گرفته و دی‌آنیون تشکیل می‌دهد. چگونه آن را توجیه می‌کنید و آرایش هندسی سیکلو اکتاتترا‌ان دی‌آنیون چگونه است؟
(صفحه ۲۰ کتاب درسی)



www.jamshimi.ir

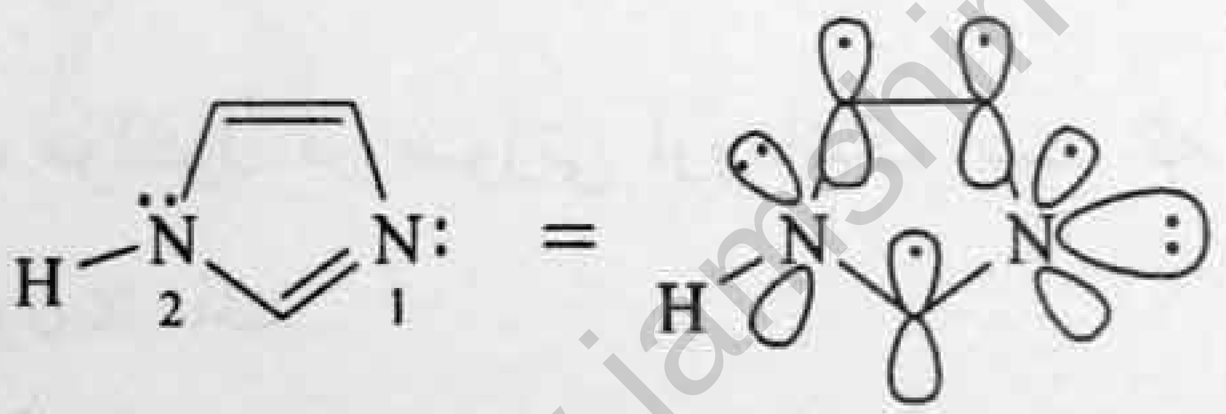
پاسخ:

سیستم‌های حلقوی با $4n$ الکترون π را می‌توان با ۲ الکترون اکسایش یا کاهش به فرم آروماتیک آن تبدیل کرد. سیکلواکتا تترا‌ان در مقابل فلز قلیایی پتاسیم به دی‌آنیون آروماتیک مربوط کاهیده می‌شود. آنیون حاصله مسطح و الکترون‌های کاملاً غیر مستقر داشته و نسبتاً پایدار است.

۱۰- تصویر اوربیتالی هتروسیکل آروماتیک، ایمیدازول را رسم کنید و آروماتیک بودن آن را نشان دهید. نیتروژن‌ها چند الکترون π به اشتراک می‌گذارند و هیبریداسیون هر نیتروژن چیست؟ (صفحه ۲۲ کتاب درسی)

پاسخ:

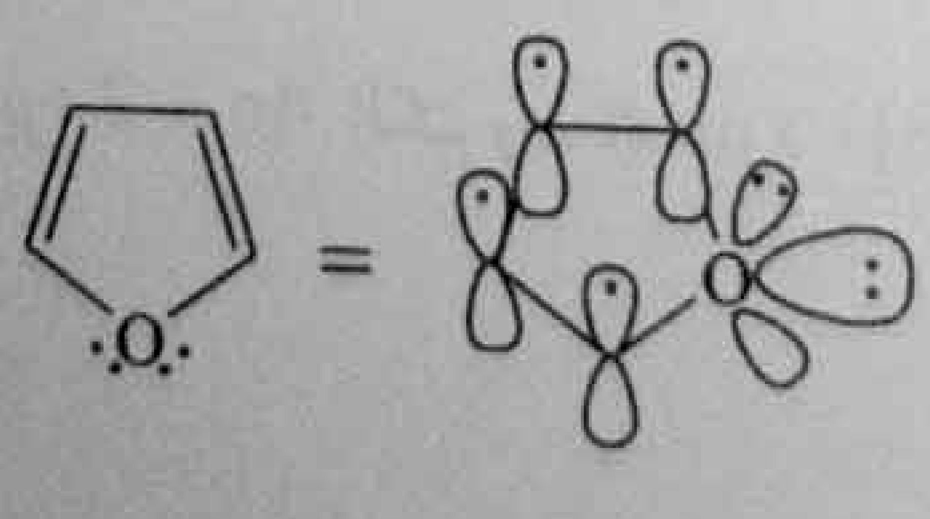
مجموعاً ۶ الکترون π در این سیستم وجود دارد که ۳ تای آن از طریق کربن‌ها و ۳ تای آن از طریق N ها تأمین می‌شود.



هیبریداسیون هر دو نیتروژن sp^2 است در N شماره ۱ همانند پیریدین جفت الکترون غیرپیوندی در اوربیتال sp^2 درون صفحه قرار دارد و نمی‌تواند در رزونانس سیستم مزدوج حلقه شرکت کند اما در N شماره ۲ همانند پیرول، جفت الکترون غیر پیوندی در اوربیتال p عمود بر صفحه قرار دارد و در رزونانس حلقه شرکت می‌کند.

۱۱- تصویر اوربیتالی فوران را رسم کنید نشان دهید این ترکیب هتروسیکل، آروماتیک با ۶ الکترون π است. هیبریداسیون اکسیژن چیست؟ (صفحه ۲۲ کتاب درسی)

پاسخ:



www.jamshimi.ir

۴ کربن با هیبرید sp^2 دارد که هر کدام یک اوربیتال p عمود بر صفحه دارند در سیستم π آروماتیکی مشارکت می‌کنند. اکسیژن با هیبرید sp^2 دو جفت الکترون غیر پیوندی دارد یکی از آن‌ها در اوربیتال هیبریدی sp^2 در صفحه قرار دارد و دیگری در اوربیتال p عمود بر صفحه قرار دارد که می‌تواند در رزونانس حلقه شرکت کند بنابراین ۶ الکترون π داریم که منجر به آروماتیک شدن حلقه فوران می‌شود.

۱۲- بنابر قاعده هوکل یک مولکول در صورتی آروماتیک است که:

(صفحه ۲۳ کتاب درسی)

۱) حلقه‌ای و مزدوج باشد. **۲) دارای $4n\pi$ الکترون باشد.**

۳) به صورت حلقه‌ای قطبی باشد. **۴) دارای $\pi(4n+2)$ الکترون باشد.**

کدام گزینه زیر جواب درست است؟

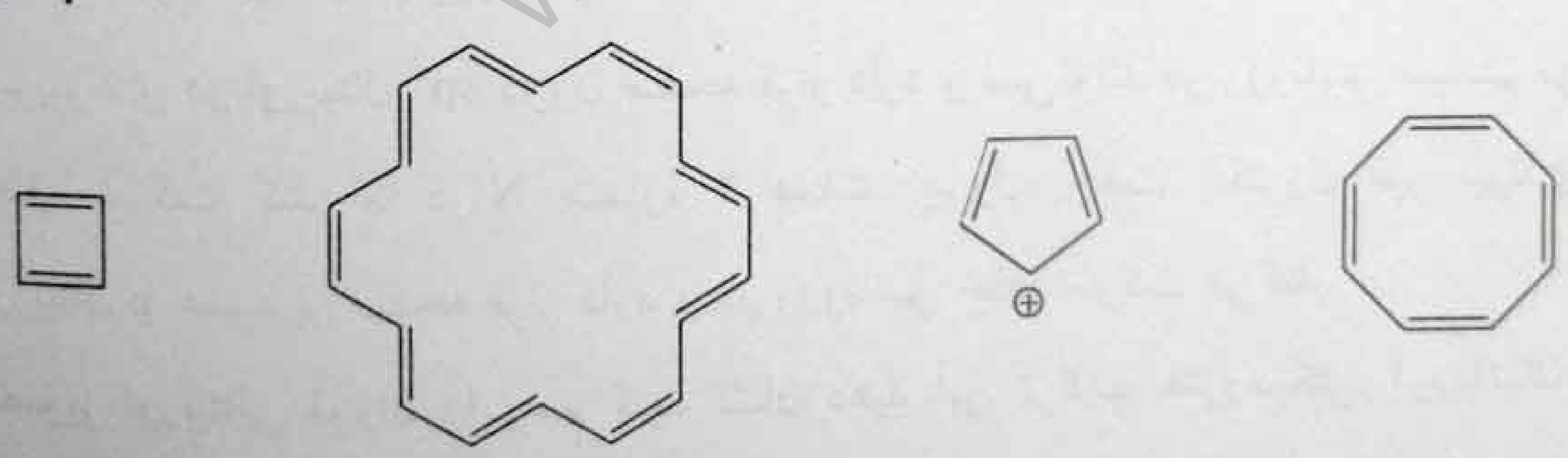
الف) ۱ و ۲ **ب) ۱ و ۳** **ج) ۱ و ۴** **د) ۲ و ۳**

پاسخ:

بنابر قاعده هوکل یک مولکول در صورتی آروماتیک است که حلقه‌ای و مزدوج باشد و دارای $(4n+2)$ الکترون π باشد.

۱۳- کدام یک از ترکیبات زیر طبق قاعده هوکل آروماتیک هستند.

(صفحه ۲۳ کتاب درسی)



1 2 3 4

پاسخ:

ترکیب‌های شماره ۱ و ۳ و ۴ آنتی آروماتیک می‌باشند زیرا 4n الکترون π دارد. **ترکیب** شماره ۲ آروماتیک است زیرا $4n+2$ الکترون π دارد ([18] آنولن)

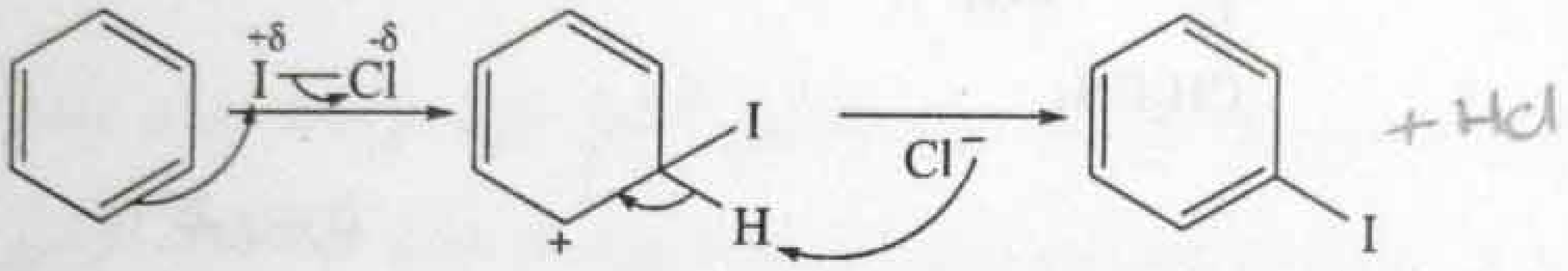
www.jamshimi.ir

خودآزمایی‌های فصل دوم

۱- یددار شدن آروماتیکی را می‌توان با تعدادی از واکنشگرها از جمله ICl انجام داد. جهت قطبش در ICl چیست؟ مکانیسمی برای یددار شدن حلقه آروماتیک پیشنهاد کنید.

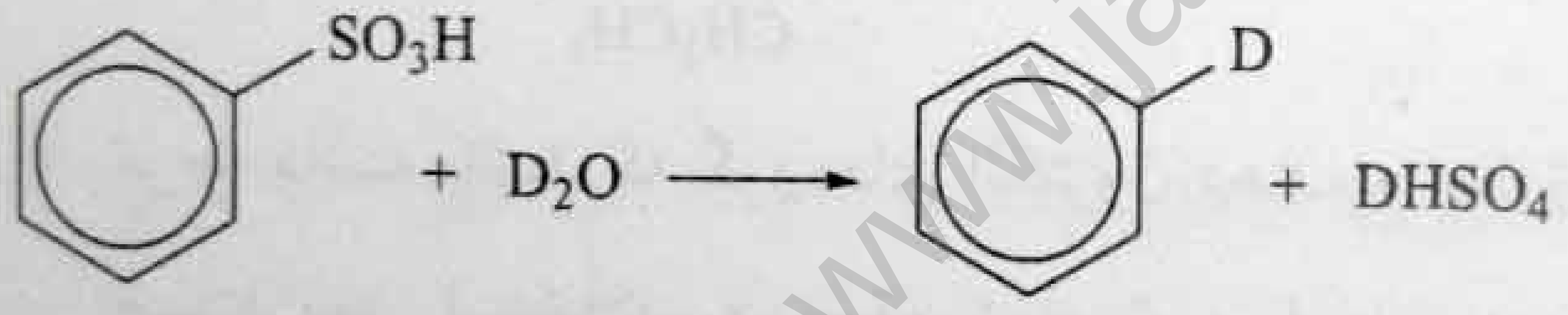
(صفحه ۴۰ کتاب درسی)

پاسخ:



۲- اگر به جای بخار فوق گرم معمولی از بخار فوق گرم D_2O استفاده کنیم محصول واکنش سولفون زدایی چیست؟ (صفحه ۴۶ کتاب درسی)

پاسخ:



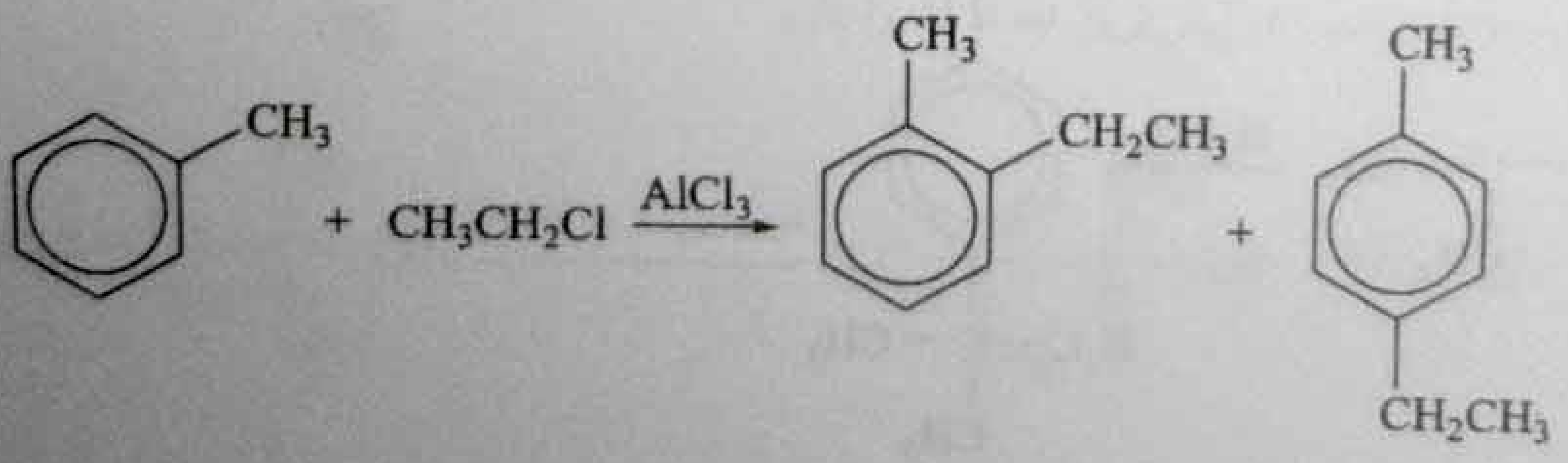
www.jamshimi.ir

۳- ساختمان محصول یا محصولات عمده منو آلکیل‌دار شدن واکنش ترکیبات آروماتیکی زیر را با کلرواتان و $AlCl_3$ رسم کنید. (صفحه ۵۲ کتاب درسی)

الف) تولوئن ب) فنل ج) m- زایلن د) کلروبنزن

پاسخ:

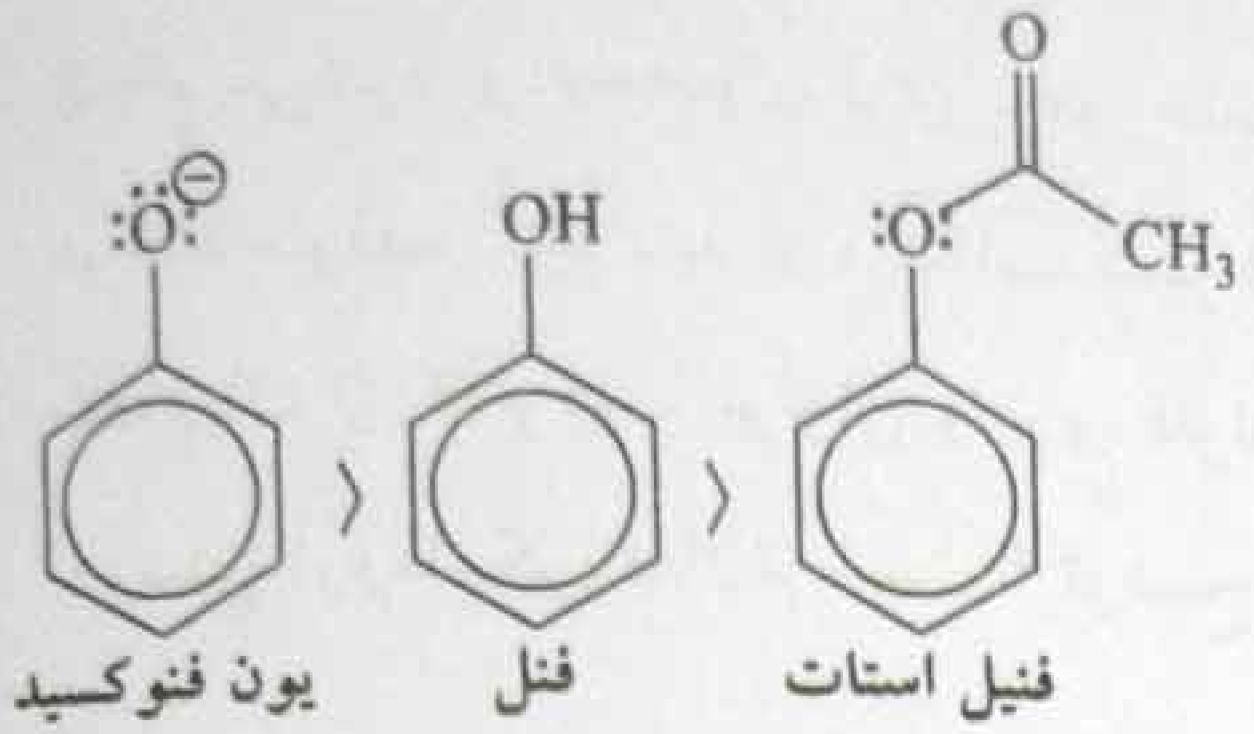
الف) تولوئن



www.jamshimi.ir

۱۴- ترتیب فعالیت فنل، یون فنوکسید و فنیل استات چیست؟ **(صفحه ۷۱ کتاب درسی)**

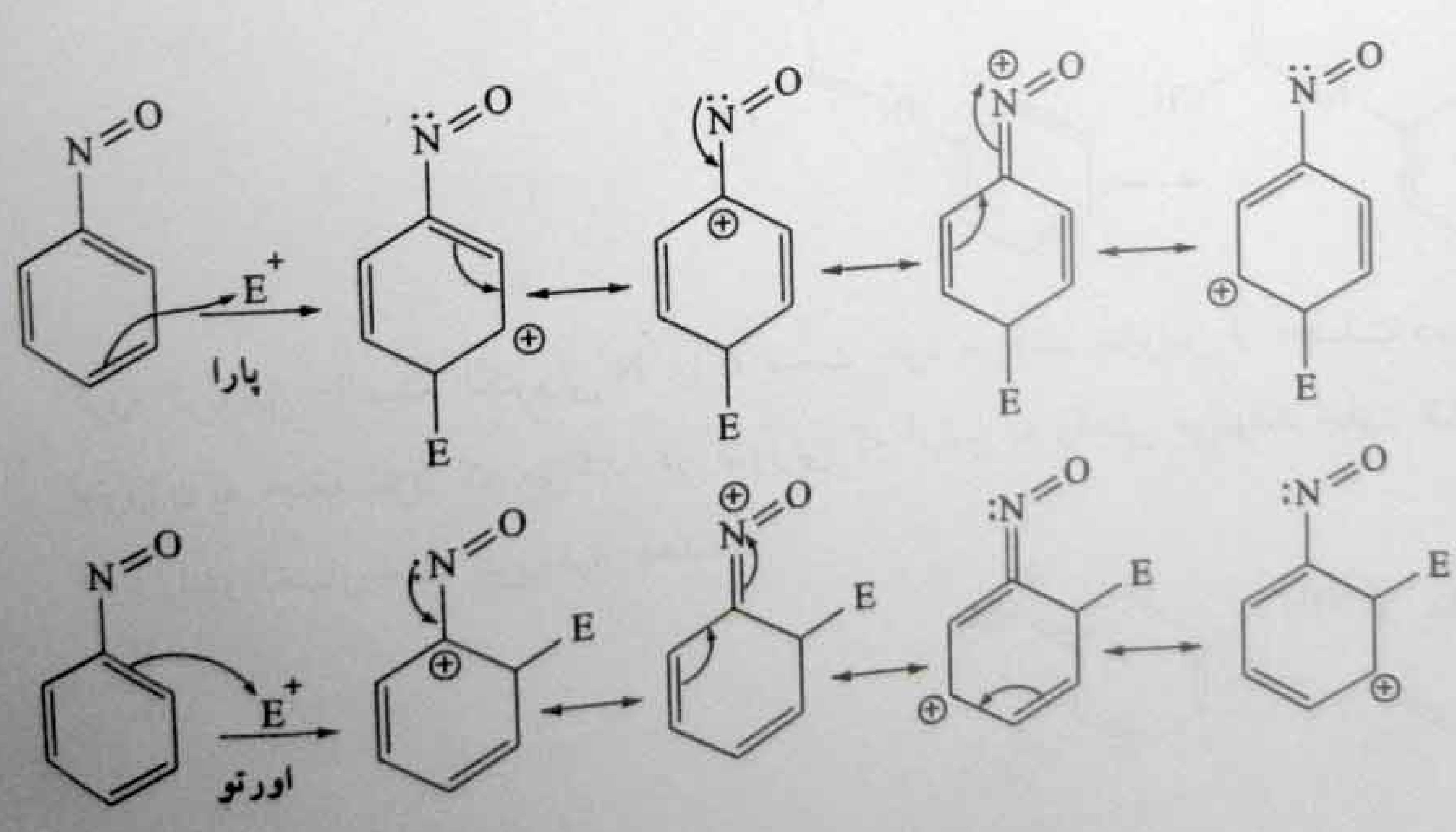
پاسخ:



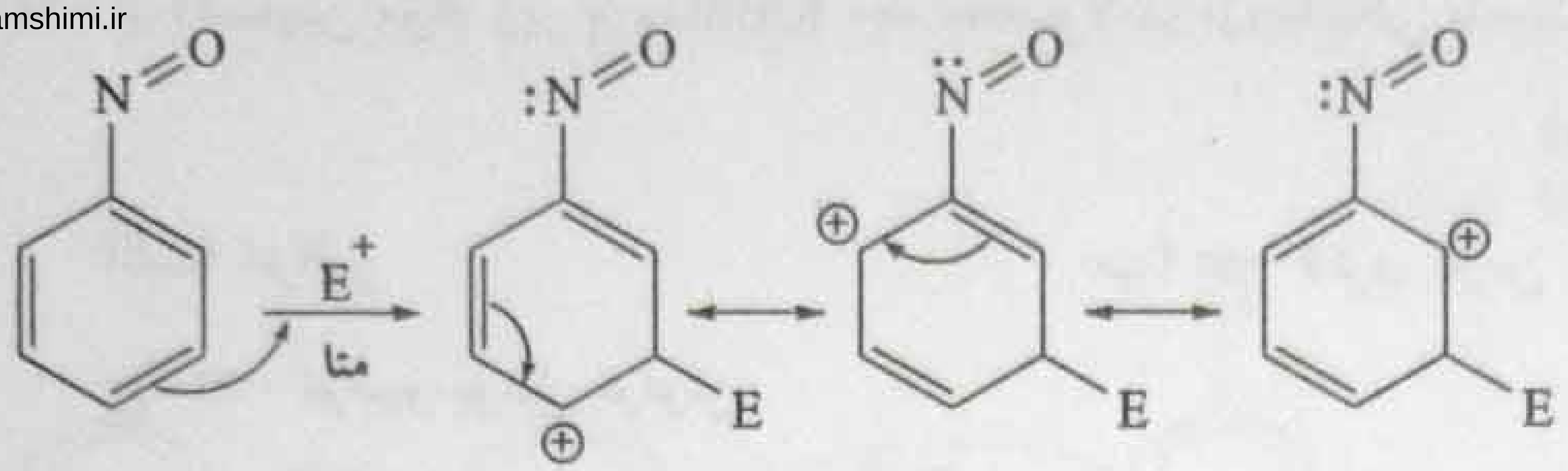
در فنوکسید بار منفی داریم که براحتی در رزونانس با حلقه قرار می‌گیرد. پس بیشترین فعالیت را دارد. در فنیل استات، گروه کربونیل دانسیته الکترونی اکسیژن را به سمت خود می‌کشد بنابراین از خصلت دهندگی اکسیژن کم کرده و اکسیژن کمتر جفت الکترون خود را در اختیار حلقه بنزن قرار می‌دهد پس کمترین فعالیت را در واکنش استخلافی الکترون دوستی دارد.

۱۵- گروه نیتروزو غیرفعال کننده اورتو و پارا می‌باشد. چگونه آن را توجیه می کنید؟
ساختمان‌های رزونانسی واسطه‌ای حاصل از حمله الکترون‌دوستی به موقعیت‌های اورتو و پارای نیتروزو بنزن را رسم کنید و توضیح دهید چرا این واسطه‌ها بر واسطه حاصل از حمله به موقعیت متا برتری دارد؟ **(صفحه ۷۶ کتاب درسی)**

پاسخ:



www.jamshimi.ir

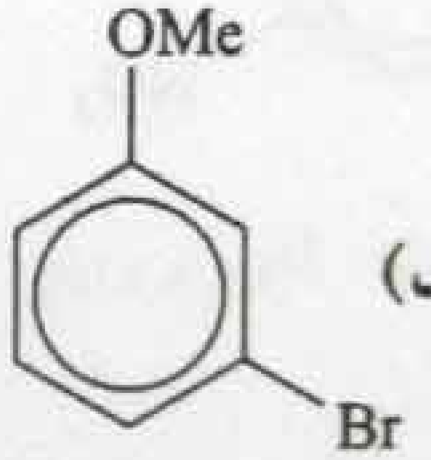


گروه نیتروزو از نظر القایی کشنده الکترون است و غیرفعال کننده است زیرا ۲ اتم الکترونگاتیو اکسیژن و نیتروژن دارد. اما از نظر رزونانس دهنده است زیرا جفت الکترون نیتروژن می‌تواند در رزونانس با الکترون‌های π حلقه شرکت کند. با حمله در موقعیت اورتو و پارا، ۴ فرم رزونانس داریم که به پایداری کربوکاتیون واسطه کمک می‌کند پس هدایت کنندگی اورتو و پارا غالب است.

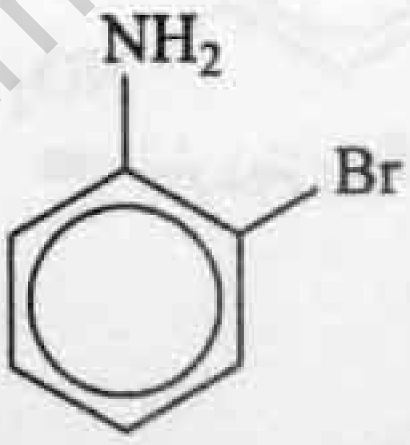
۱۶- درترکیبات زیر استخلاف الکترون دوستی در چه موقعیت انجام می‌شود؟

(صفحه ۷۸ کتاب درسی)

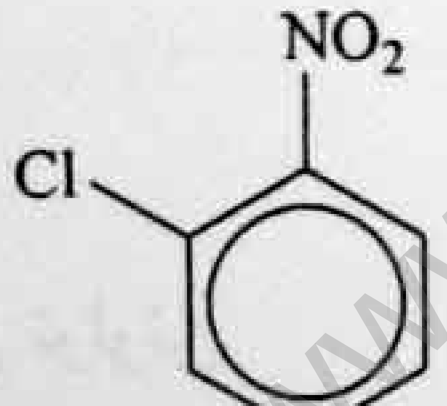
الف)



ب)

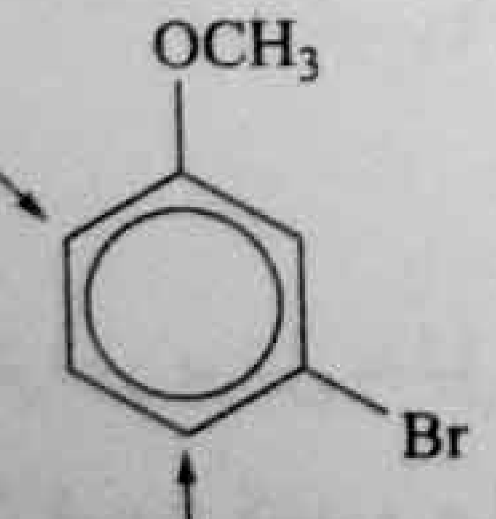


ج)

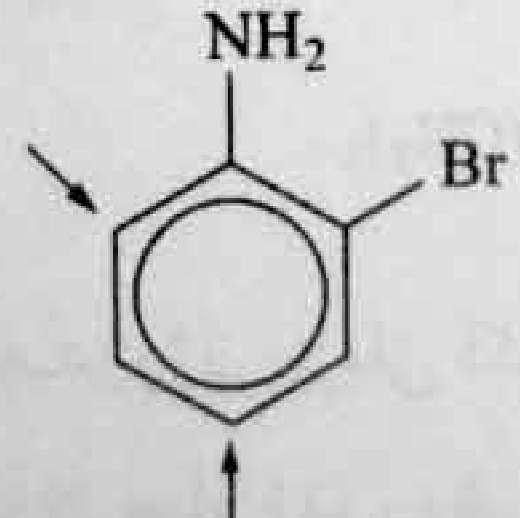


www.jamshimi.ir

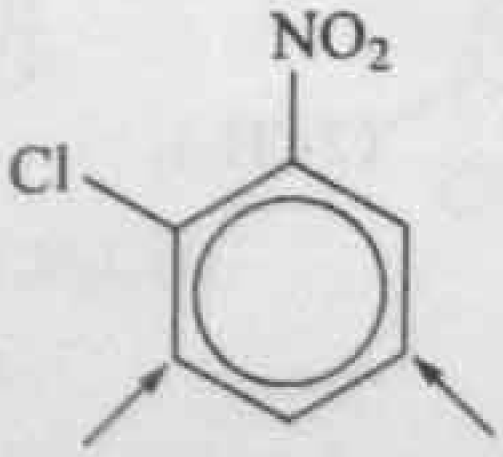
پاسخ:



(الف) اثر هدایت کنندگی هر ۲ گروه یکسان است.



(ب) اثر هدایت کنندگی NH_2 بیشتر از Br است.



(ج) اثر هدایت کنندگی کلر بسیار بیشتر از NO_2 است.

www.jamshimi.ir

۱۷-از اکسایش مواد زیر با $KMnO_4$ چه محصولات آروماتیکی بدست می‌آید؟
(صفحه ۸۸ کتاب درسی)

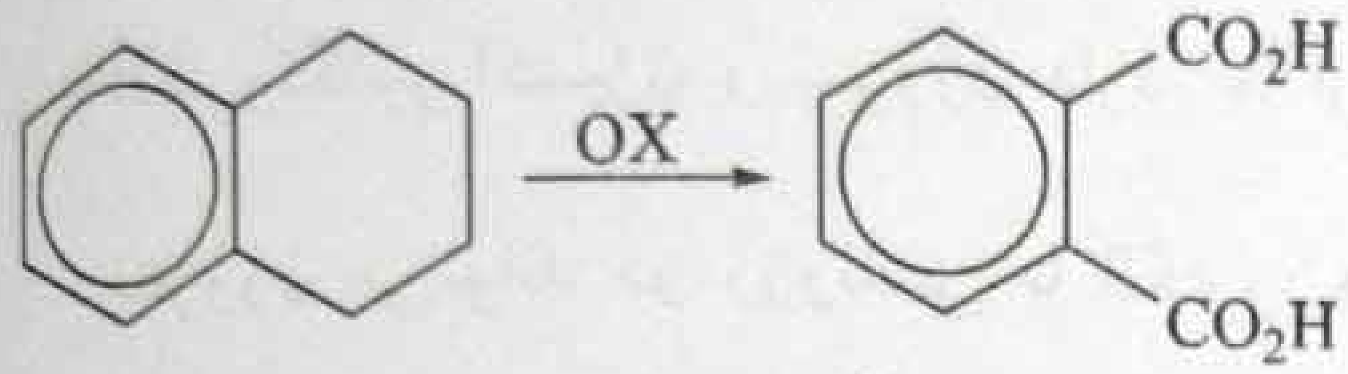
الف) تترالین

ب) m- نیترو کومن

ج) m- توشیو بوتیل تولوئن

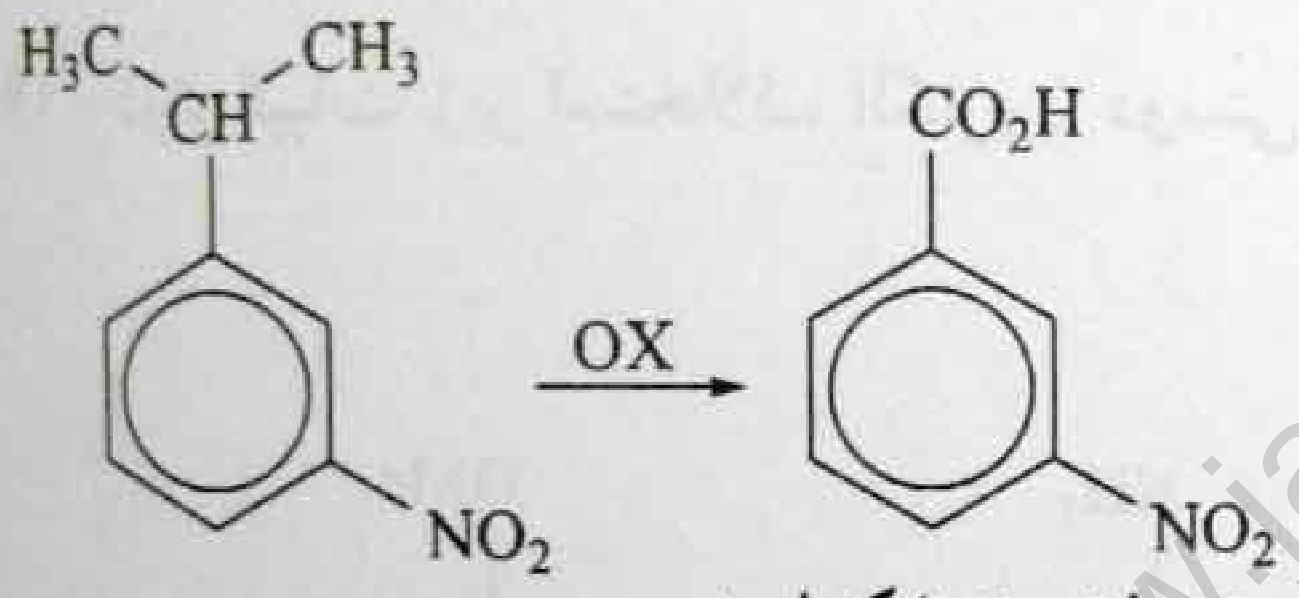
پاسخ:

الف) تترالین



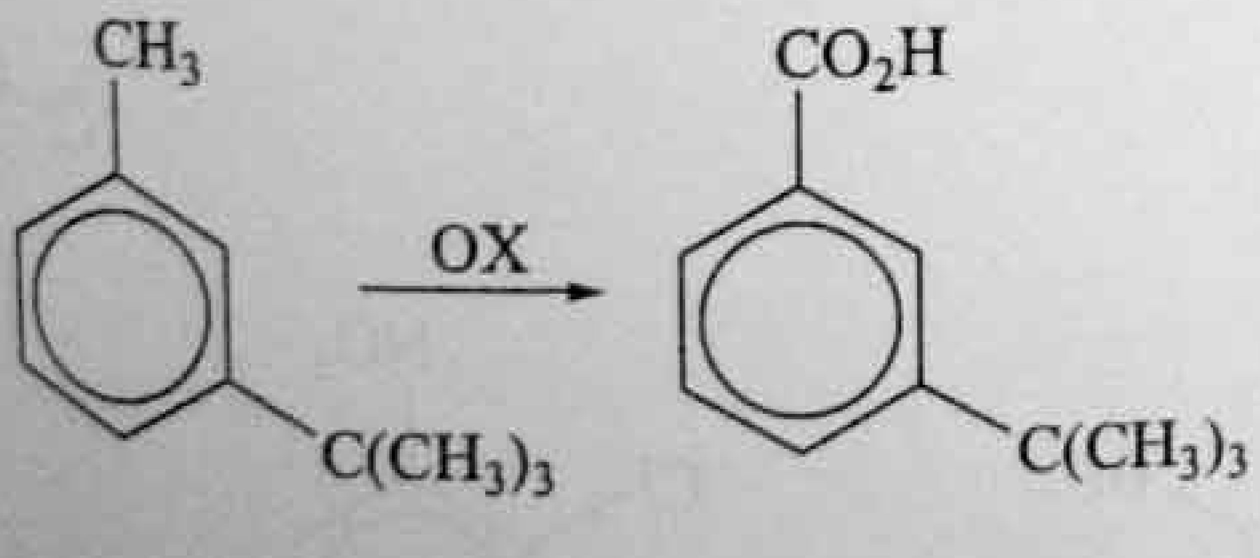
فتالیک اسید

ب) m - نیترو کومن



m- نیتروبنزوئیک اسید

ج) m - توشیو بوتیل تولوئن



گروه ترشیو بوتیل بدلیل نداشتن هیدروژن بنزیلی اکسید نمی‌شود.

۱۸- با بنزن شروع کنید و برای هر یک از مواد زیر روش یا روش‌های سنتز پیشنهاد نمایید.
(صفحه ۹۳ کتاب درسی)

الف) m - کلرو نیترو بنزن

ب) m - کلرواتیل بنزن

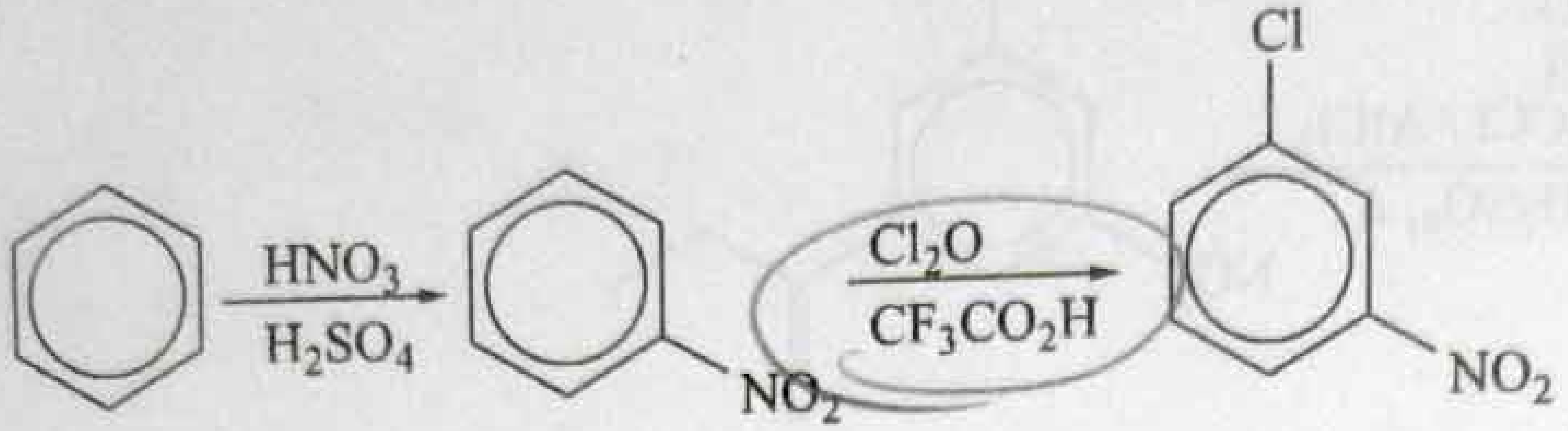
ج) p- کلروپروپیل بنزن

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

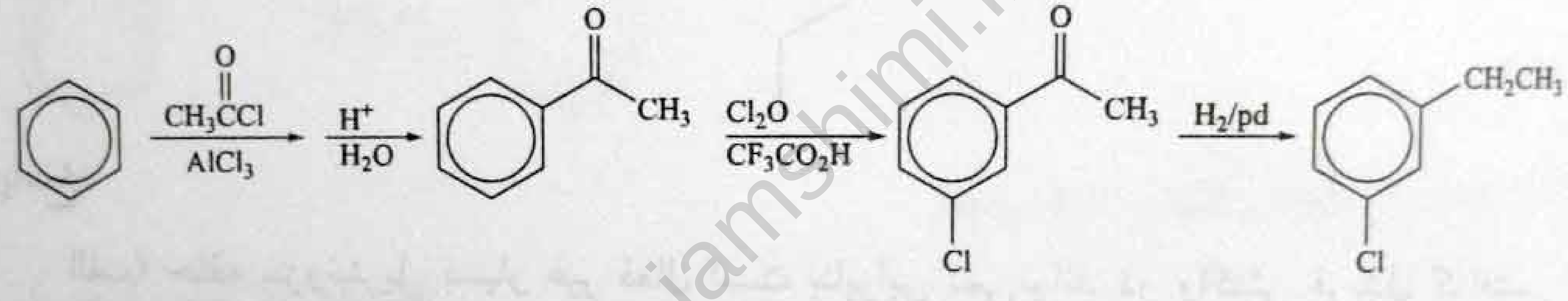
پاسخ:

الف) m – کلرو نیترو بنزن

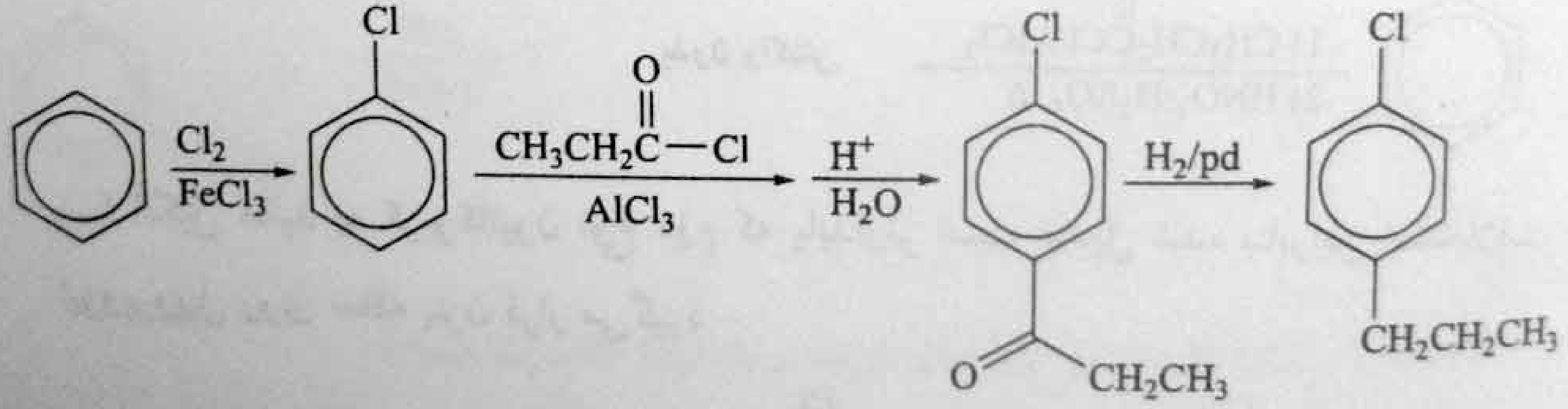


ب) m – کلرواتیل بنزن

هر دو استخلاف هدایت کننده اورتو و پارا هستند ولی محصول به صورت متا است پس باید هدایت کنندگی یکی از استخلاف‌ها را به صورت متا در آورد یعنی می‌توان گفت که استخلاف اتیل از احیای استخلاف آسیل که هدایت کننده متا است حاصل شده است.



ج) p– کلروپروپیل بنزن



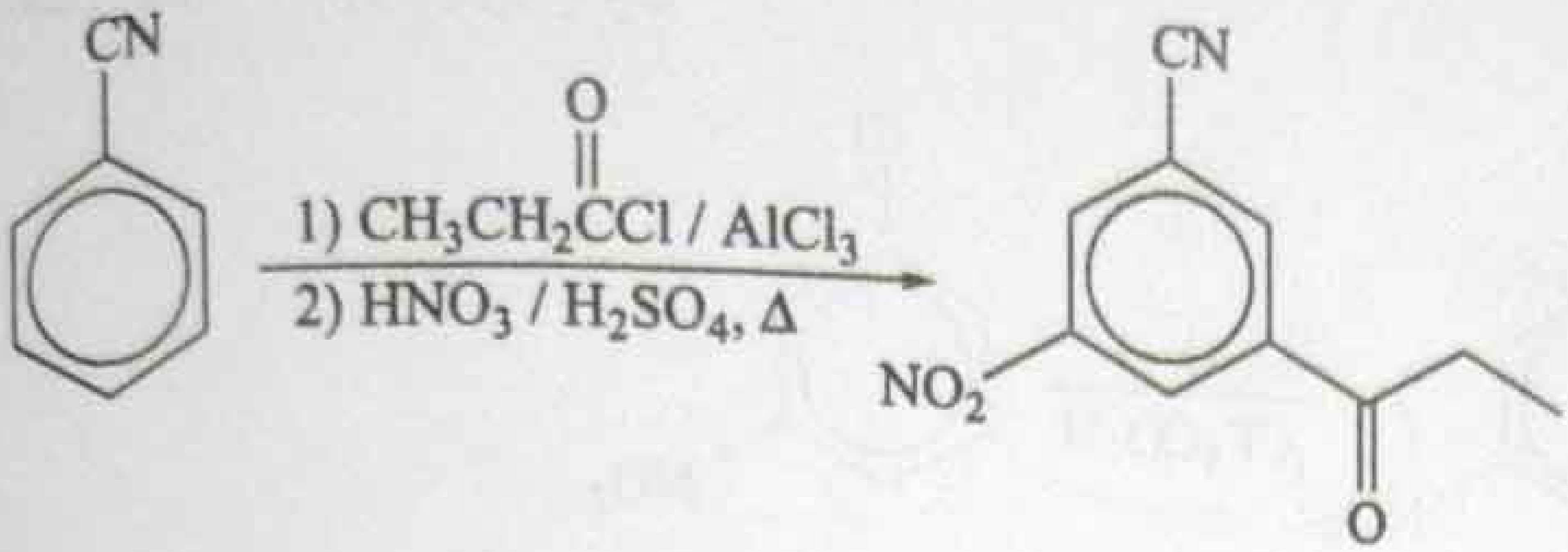
در مرحله دوم نمی‌توان از آلکیلاسیون فریدل کرافتس استفاده کرد یعنی ۱ـ کلرو پروپان را نمی‌توان بکار برد زیرا تبدیل به کربوکاتیون نوع دوم که پایدارتر است می‌شود و استخلاف ایزوپروپیل روی حلقه بنزن قرار می‌گیرد.

www.jamshimi.ir

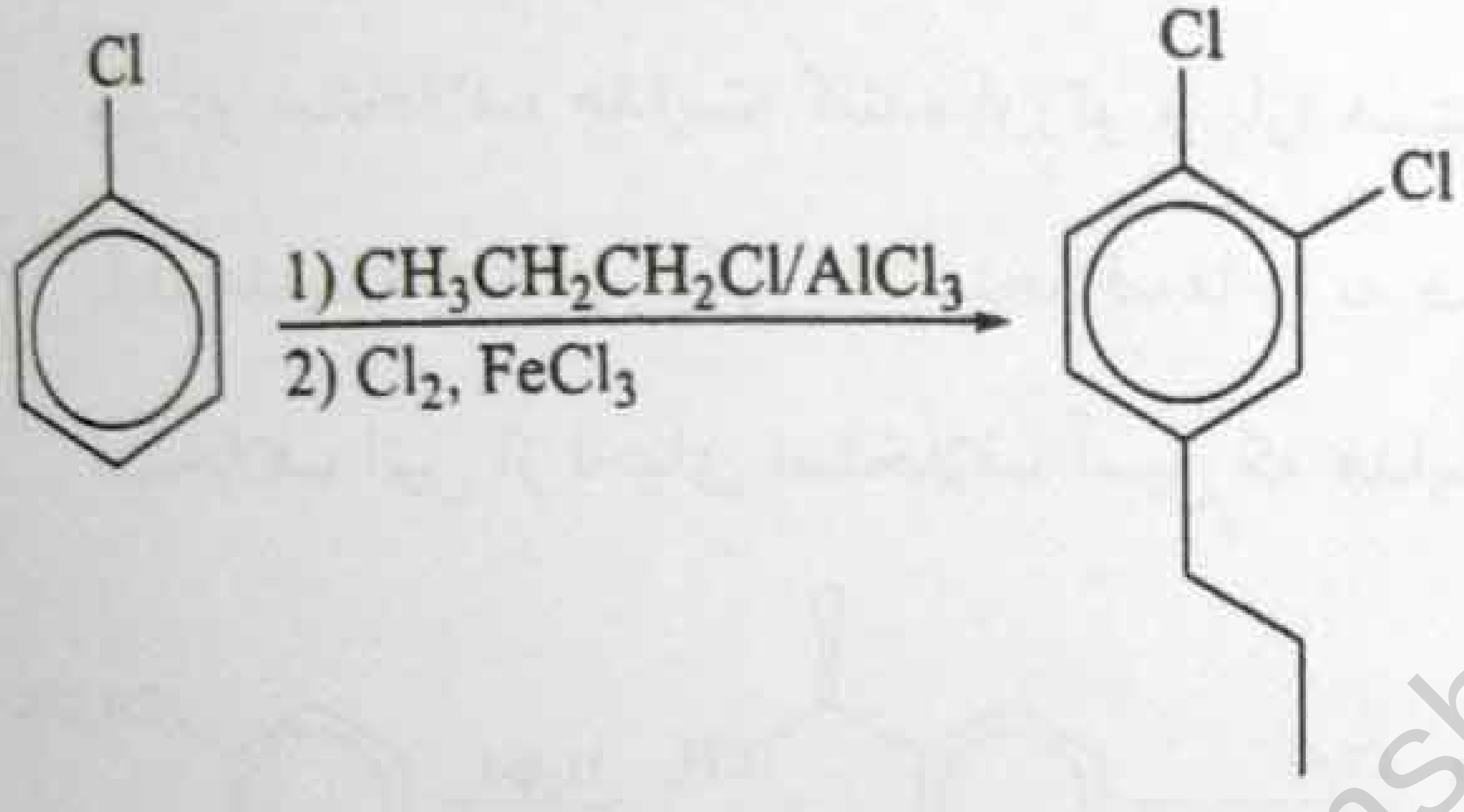
www.jamshimi.ir

۱۹- در هر یک از طرح‌های سنتزی زیر چه چیزی اشتباه است. (صفحه ۹۴ کتاب درسی)

الف)



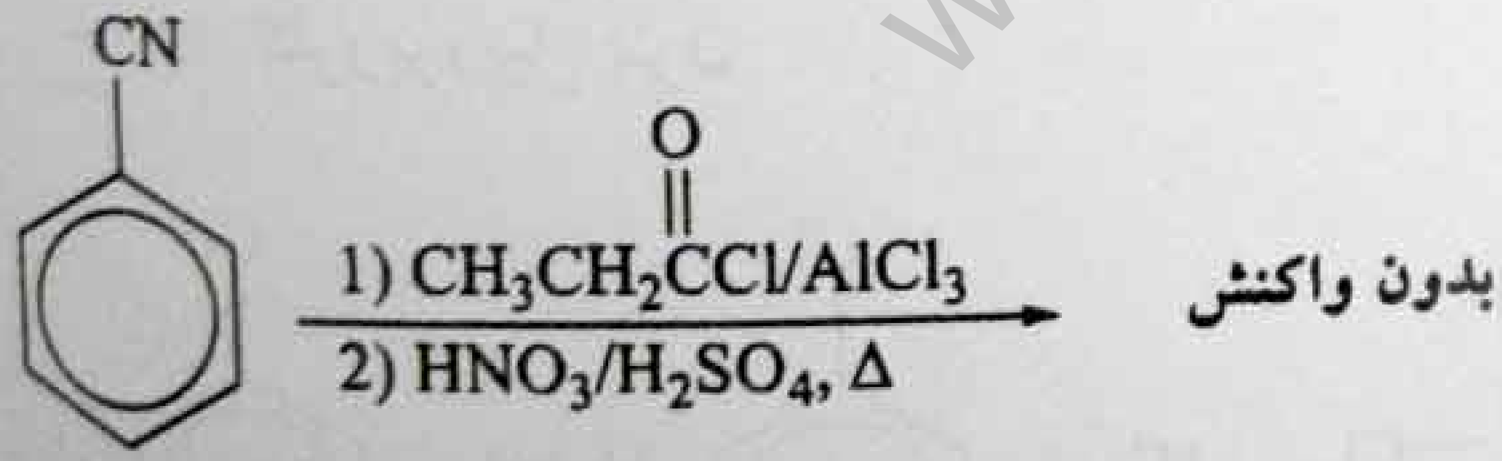
ب)



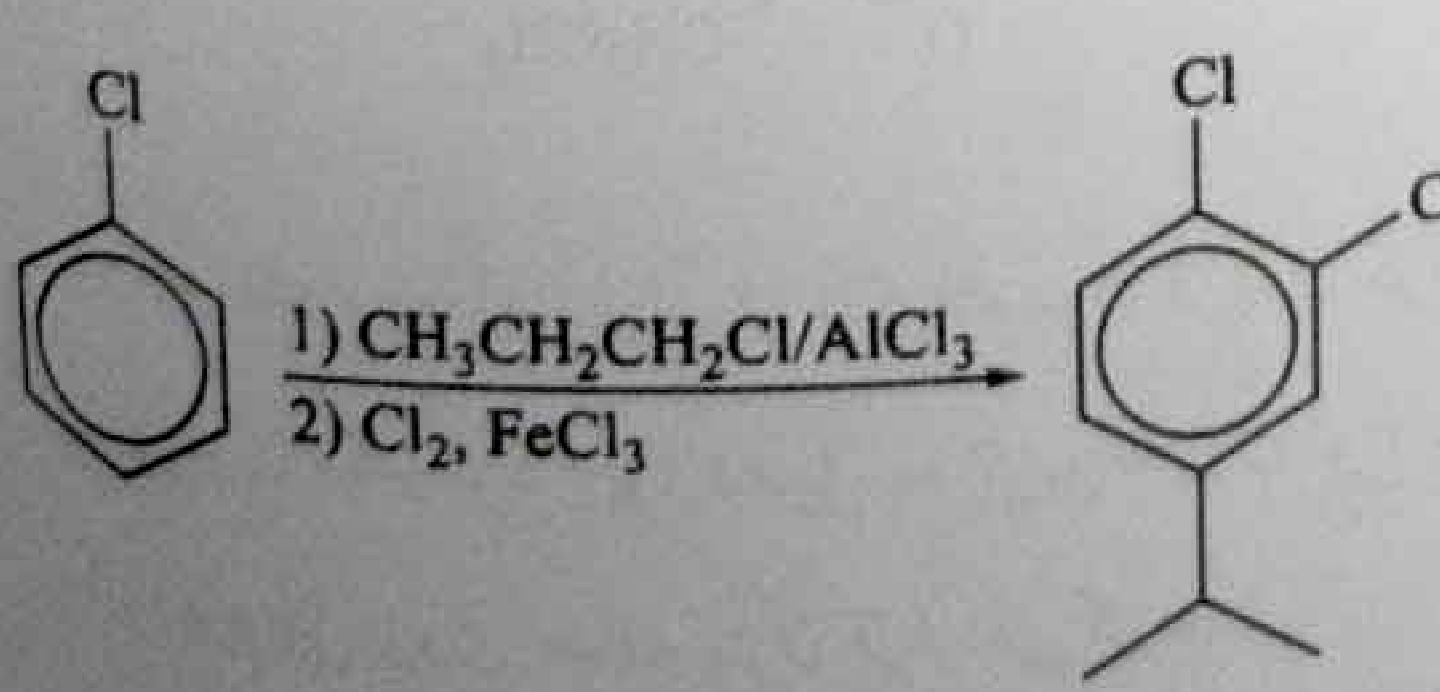
www.jamshimi.ir

پاسخ:

الف) حلقه بنزونیتریل بسیار غیر فعال است بنابراین نمی‌تواند در واکنش فریدل کرافتس شرکت کند.



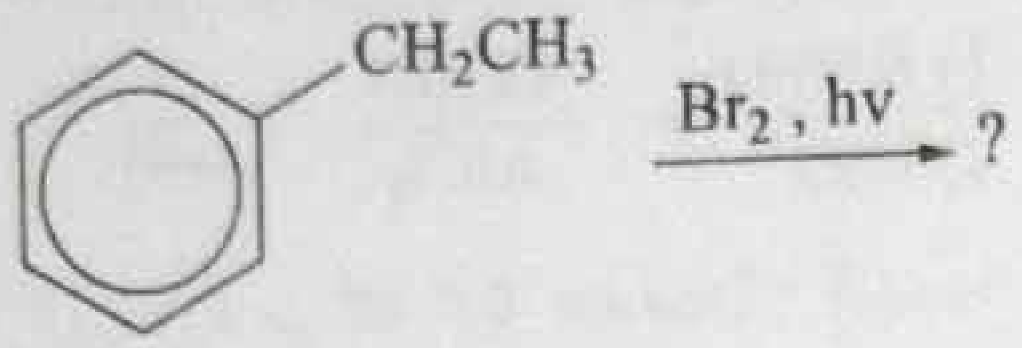
ب) آلکیل هالید به کربوکاتیون نوع دوم که پایدارتر است تبدیل شده بنابراین استخلاف ایزوپروپیل روی حلقه بنزن قرار می‌گیرد.



www.jamshimi.ir

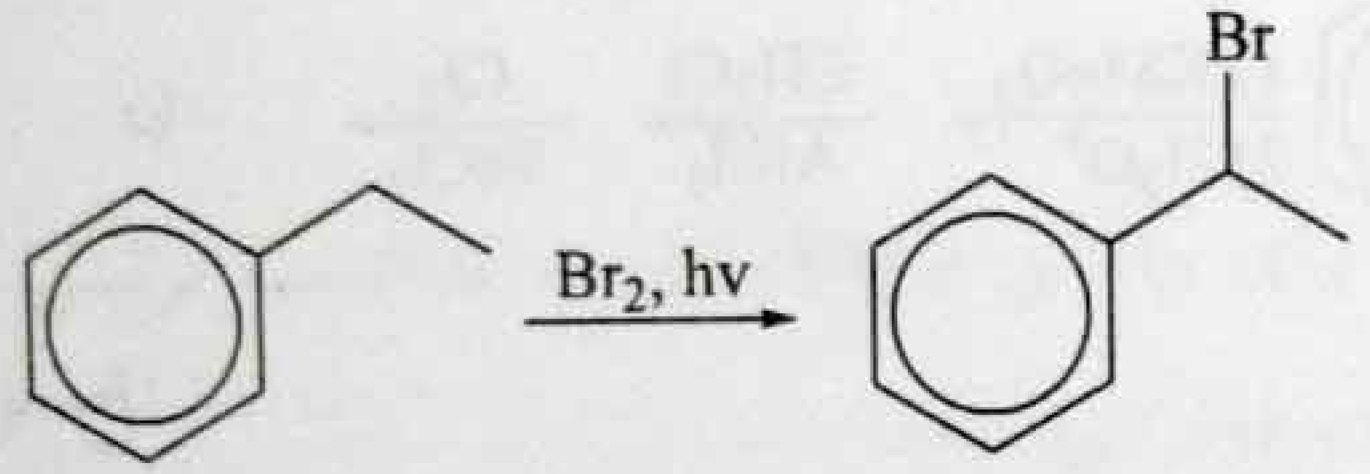
۲۰-محصول عمده واکنش زیر چیست؟

(صفحه ۹۴ کتاب درسی)



پاسخ:

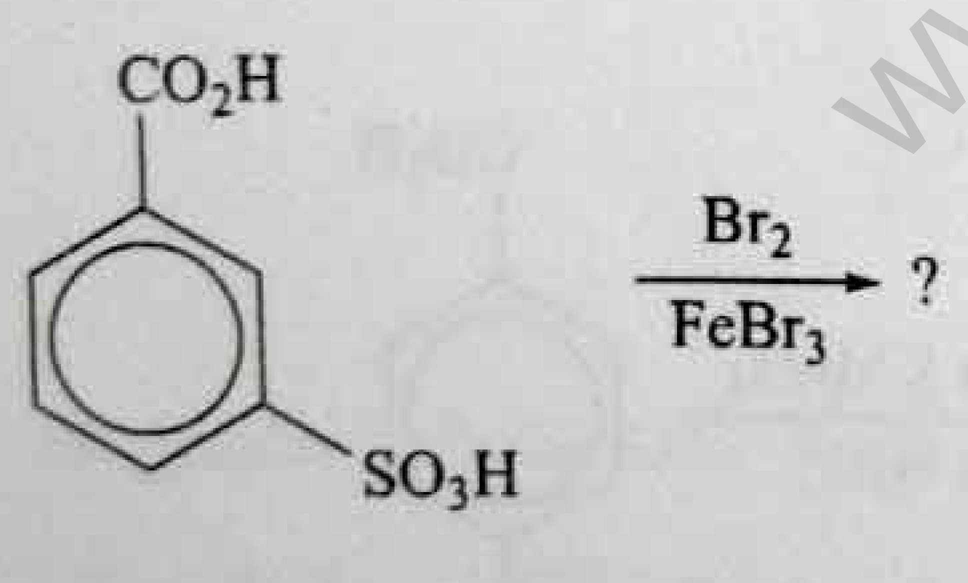
واکنش از مسیر رادیکالی پیش می‌رود و موقعیت بنزیلی برم‌دار می‌شود. برای برم‌دار شدن حلقه آروماتیک نیاز به لوئیس اسید داریم.



www.jamshimi.ir

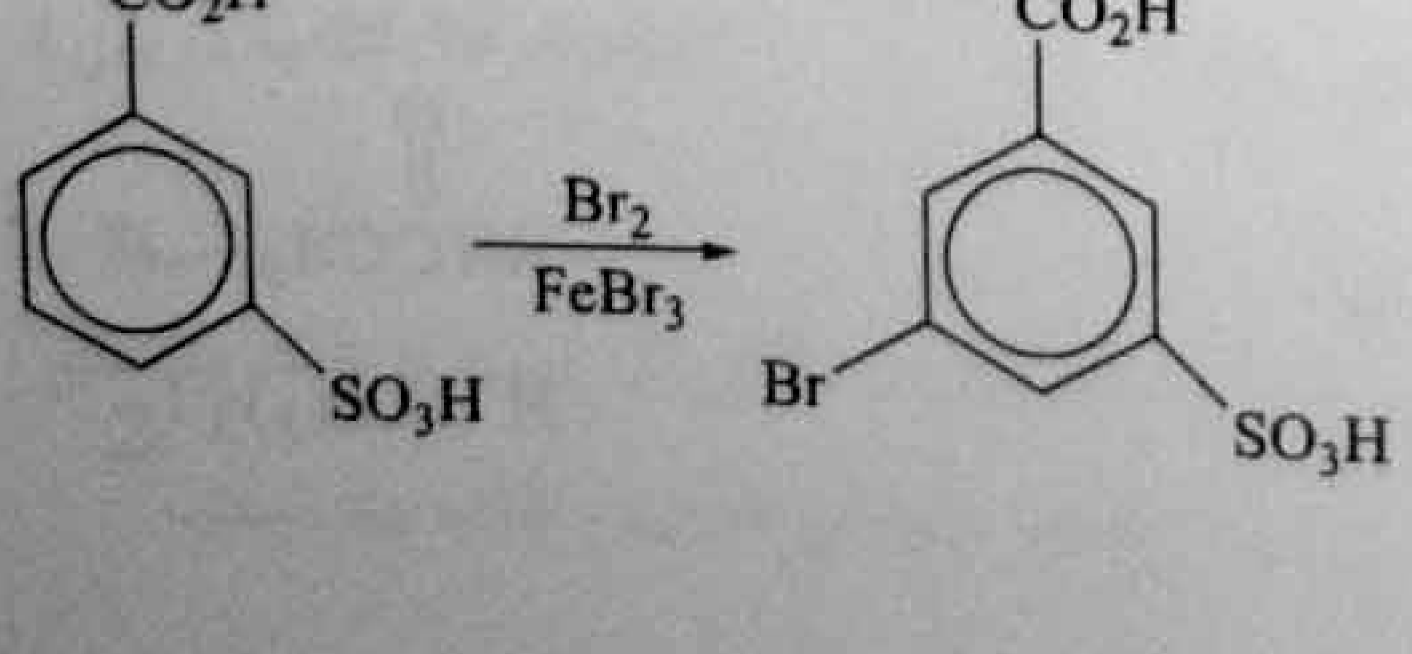
۲۱-محصول عمده واکنش را بنویسید.

(صفحه ۹۴ کتاب درسی)



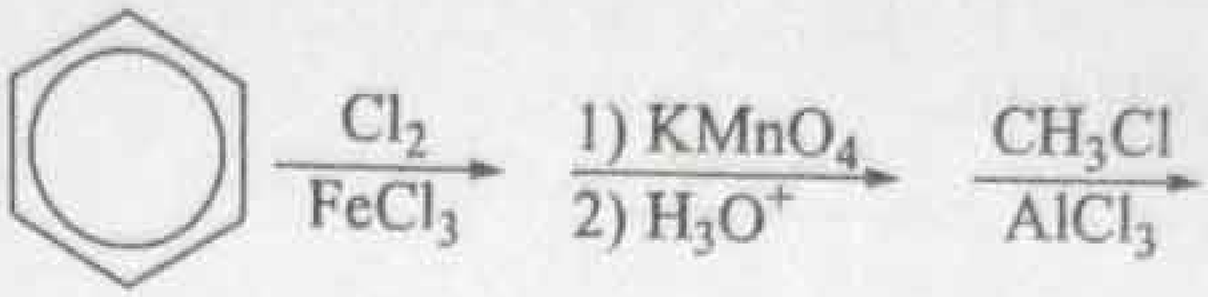
پاسخ:

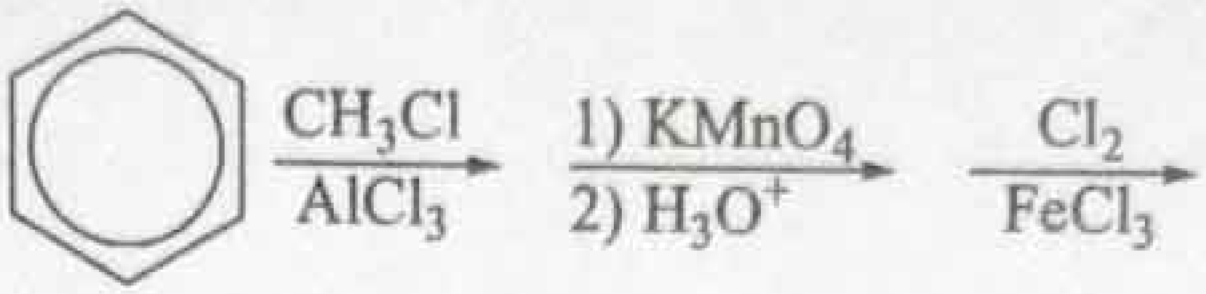
CO_2H و SO_3H هر دو غیر فعال کننده و هدایت کننده متا هستند.

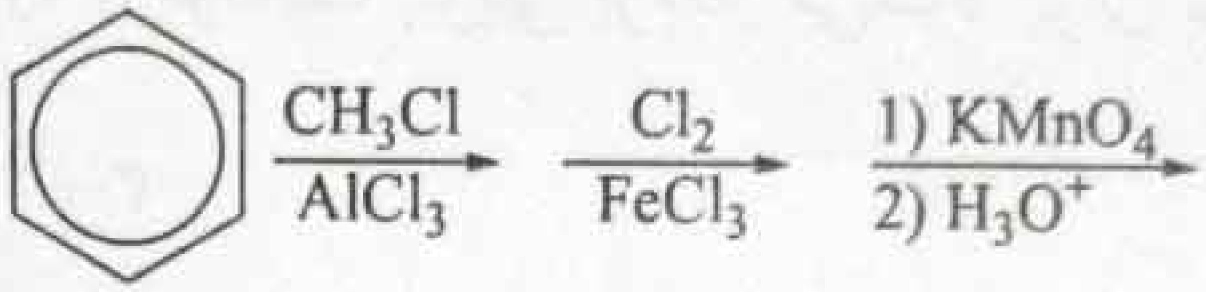


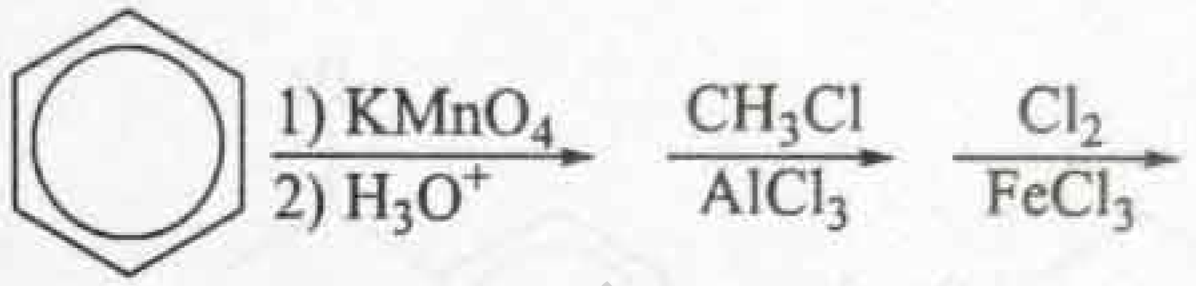
www.jamshimi.ir

۲۲- برای تهیه پاراکلرو بنزوئیک اسید از بنزن کدام گزینه درست است؟
(صفحه ۹۴ کتاب درسی)

الف) 

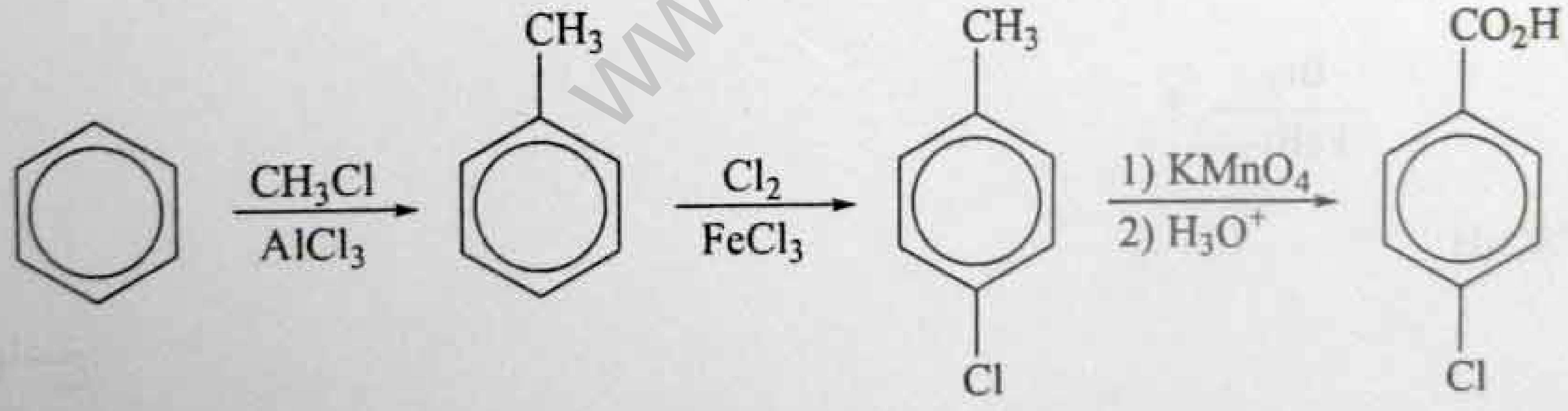
ب) 

ج) 

د) 

پاسخ:

گزینه (ج) صحیح است. نمی‌توان در مرحله دوم اکسیداسیون را انجام داد زیرا در این صورت حلقه غیرفعال شده و هدایت‌کننده متا است بنابراین استخلاف کلر در موقعیت متا، نسبت به بنزوئیک اسید قرار می‌گرفت.



www.jamshimi.ir

۲۳- کدام یک از گزینه‌ها در واکنش الکترون‌دوستی استخلافی آروماتیکی هدایت کننده متا نیست؟
(صفحه ۹۵ کتاب درسی)

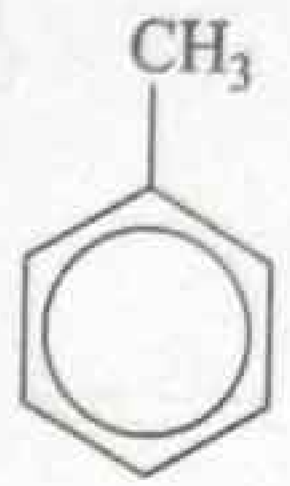
الف) $-NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$
ب) NO_2
ج) $N^+(CH_3)_3$
د) $C\equiv N$

www.jamshimi.ir

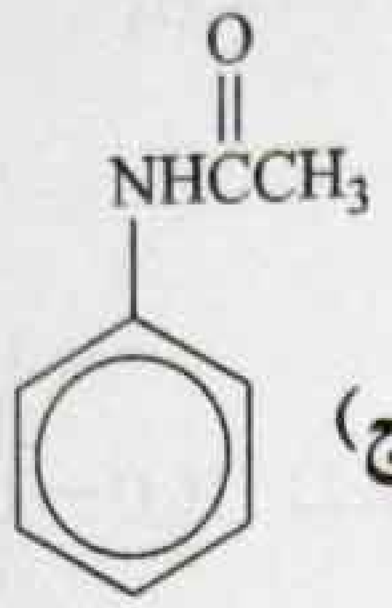
پاسخ:

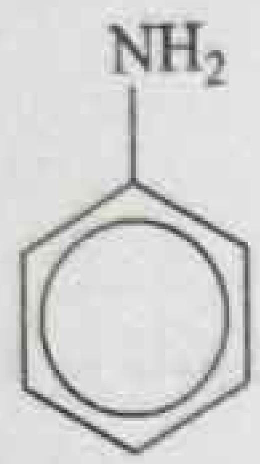
گزینه (الف) استخلاف استامید هدایت کننده اورتو و پایدار است ولی قدرت فعال کنندگی حلقه در آن، کمتر است نسبت به زمانی که NH_2 داشته باشیم. بقیه استخلاف‌ها کشنده الکترون و هدایت کننده متا هستند.

۲۴- کدام یک از ترکیبات زیر در برم دار شدن حلقه فعال‌تر است؟ (صفحه ۹۵ کتاب درسی)

الف)


ب)

ج)


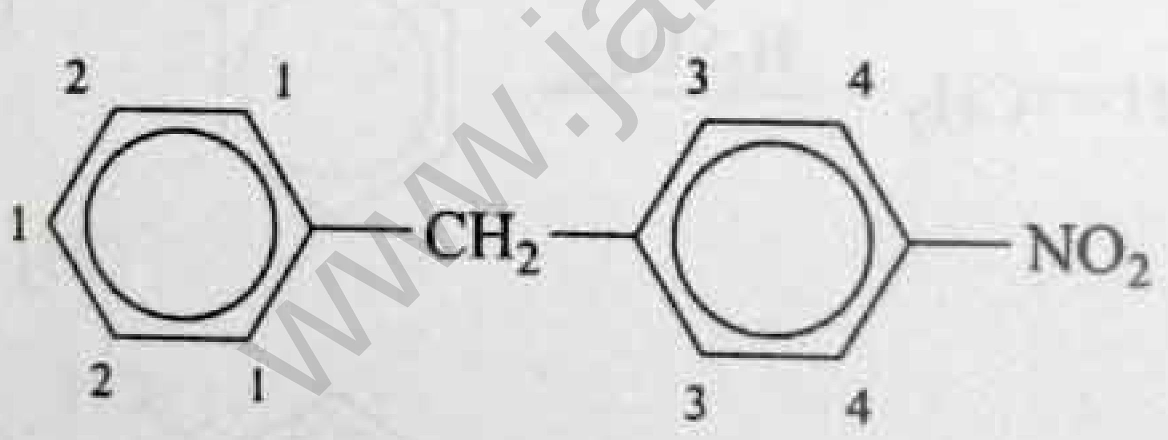
د)


پاسخ:

گزینه (د) آنیلین به قدری فعال است که برای واکنش با Br_2 نیازی به کاتالیست لوئیس اسید ندارد و هر سه موقعیت اورتوها و پارا برم‌دار می‌شوند.

۲۵- در ترکیب زیر کدام موقعیت در واکنش استخلافی الکترون‌دوستی فعال‌تر است.

(صفحه ۹۵ کتاب درسی)



پاسخ:

اولاً حلقه‌ای فعال‌تر است که به آن گروه کشنده الکترون متصل نباشد بنابراین حلقه‌ای که استخلاف نیترو دارد غیر فعال است. روی حلقه‌ی دیگر استخلاف آلکیلی را داریم که فعال‌کننده حلقه و هدایت کننده اورتو و پارا است بنابراین موقعیت (۱) در واکنش استخلافی الکترون‌دوستی فعال‌تر است.

۲۶- اثر استخلاف $-S^+(CH_3)_2$ در حلقه بنزن چیست؟ (صفحه ۹۵ کتاب درسی)

پاسخ:

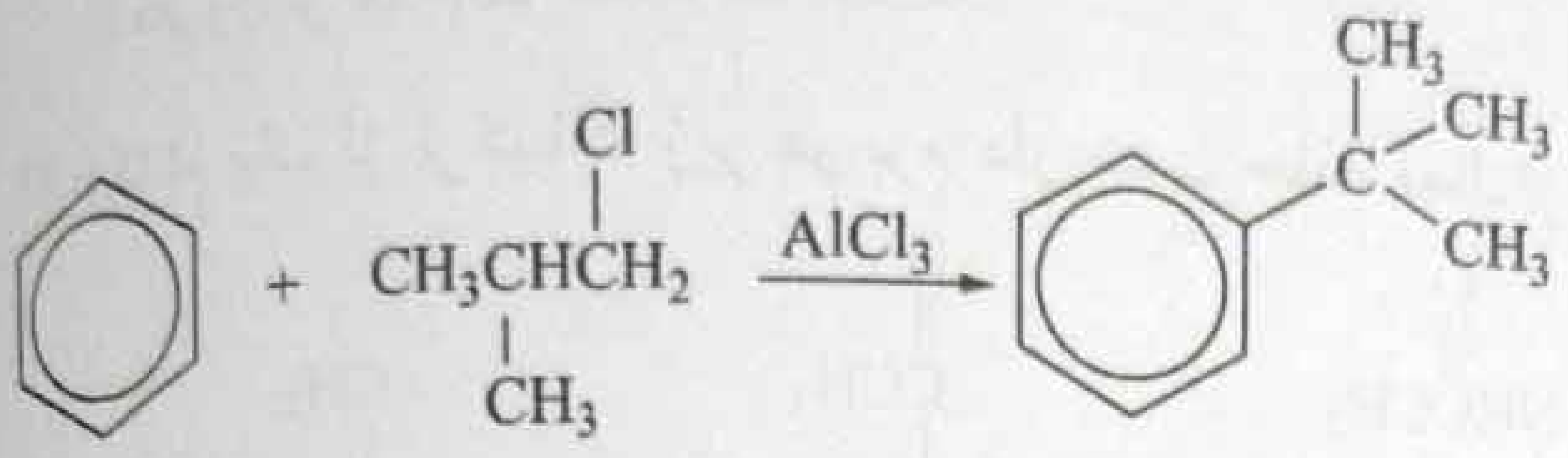
چون $-S^{\oplus}(CH_3)_2$ یک استخلاف باردار مثبت است کشنده الکترون است و الکترون‌های حلقه را به سمت خود می‌کشد بنابراین غیر فعال کننده حلقه و هدایت کننده متا است.

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

نکته: استخلاف $-\ddot{S}(CH_3)$ بدلیل داشتن زوج الکترون غیر پیوندی می‌تواند در رزونانس با حلقه شرکت کند پس فعال کننده و هدایت کننده اورتو و پارا است.

۲۷- محصول عمده واکنش زیر چیست؟ (صفحه ۹۶ کتاب درسی)

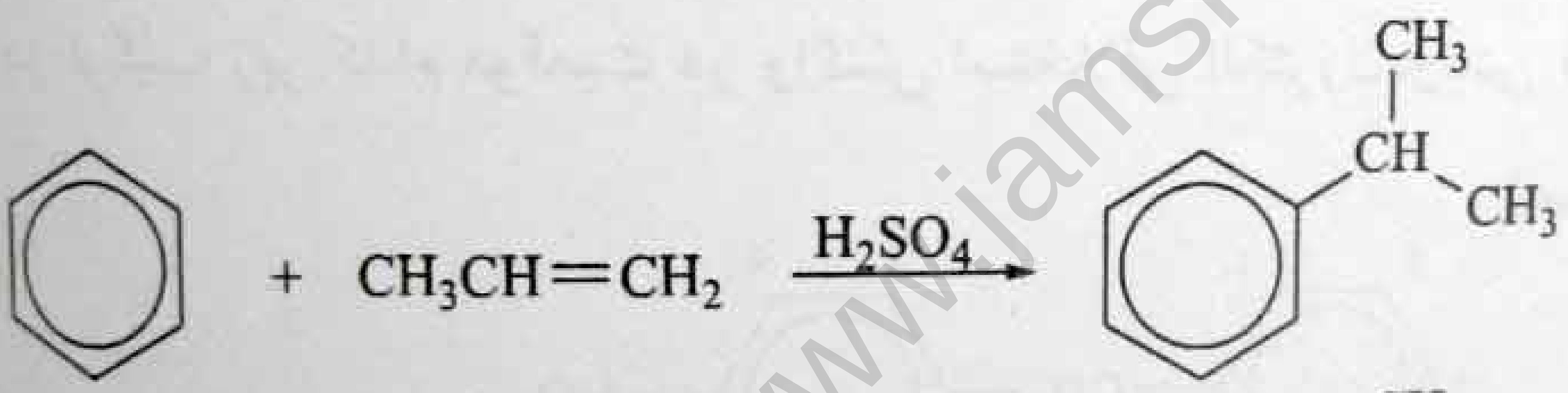


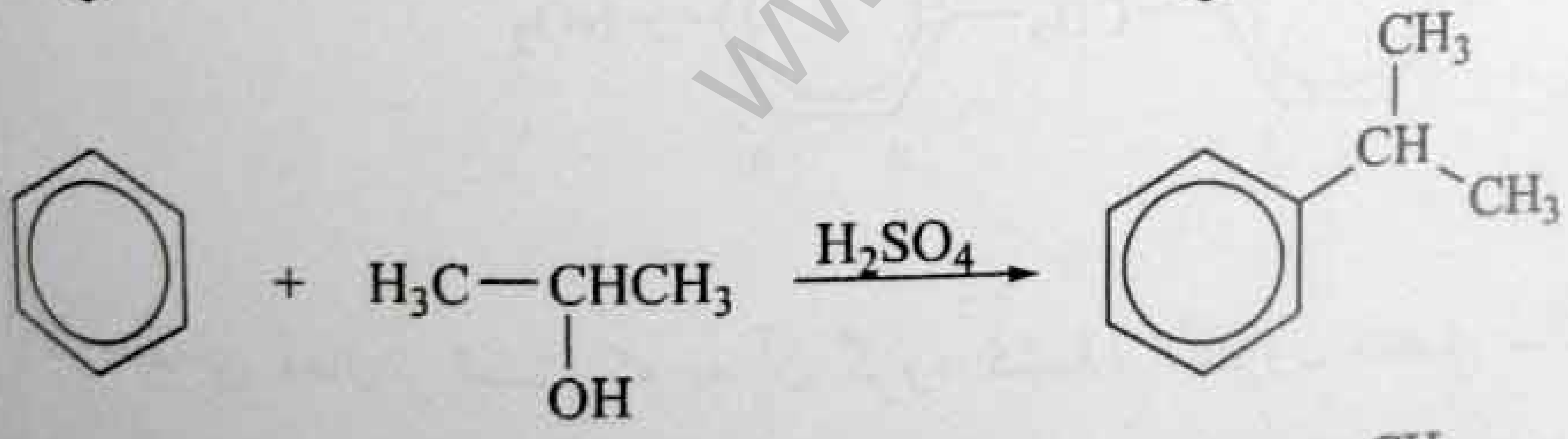
پاسخ:

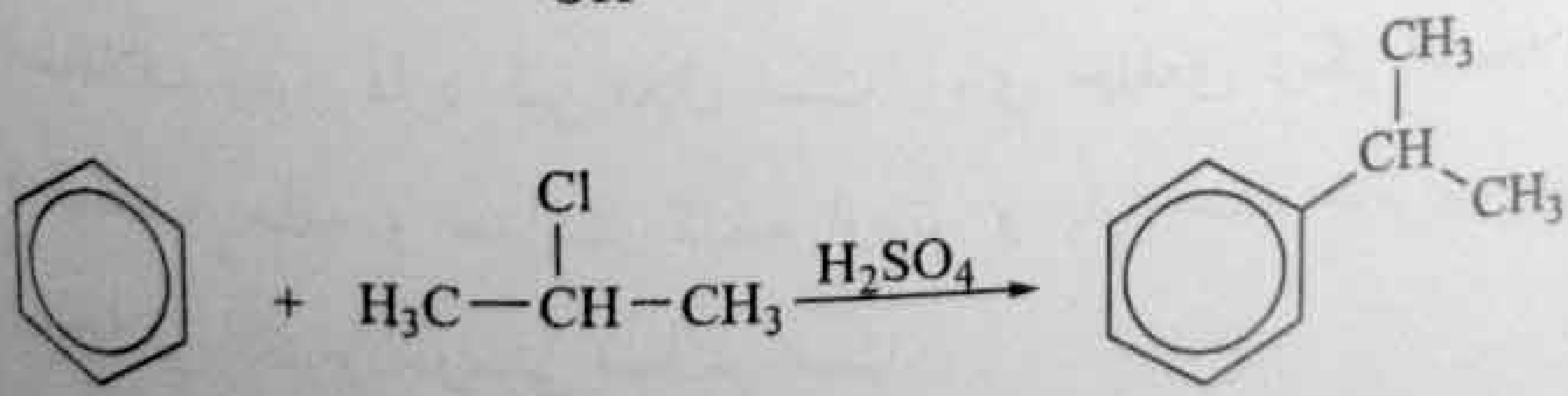
ابتدا کربوکاتیون $H_3C-C(H)(CH_3)-\overset{\oplus}{C}H_2$ تشکیل شده که با نوآرایی به کربوکاتیون پایدارتر $H_3C-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_3$ تبدیل می‌شود. بنابراین محصول عمده، ترشیو بوتیل بنزن است.

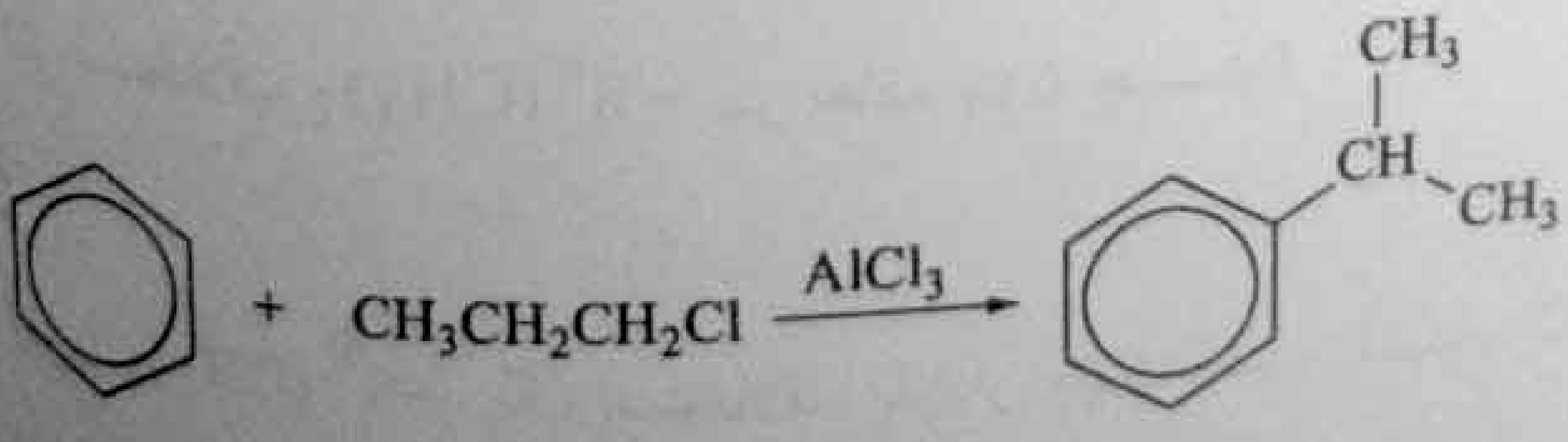
www.jamshimi.ir

۲۸- محصول عمده کدام یک از واکنش‌های زیر ایزوپیل بنزن است؟ (صفحه ۹۶ کتاب درسی)

۱)


۲)


۳)


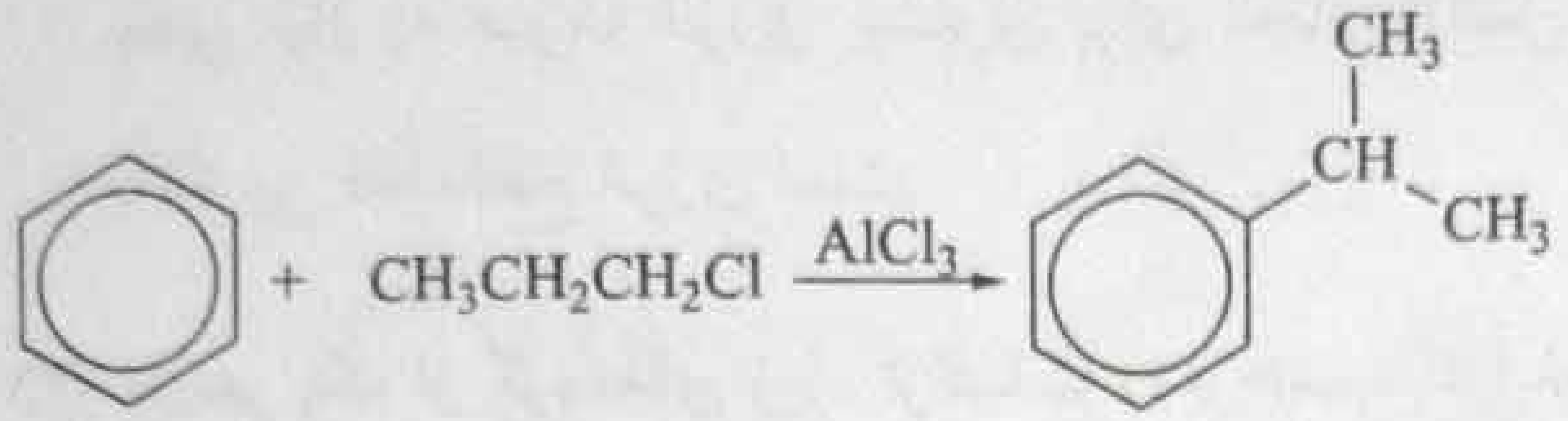
۴)


۵) همه موارد بالا

www.jamshimi.ir

پاسخ:

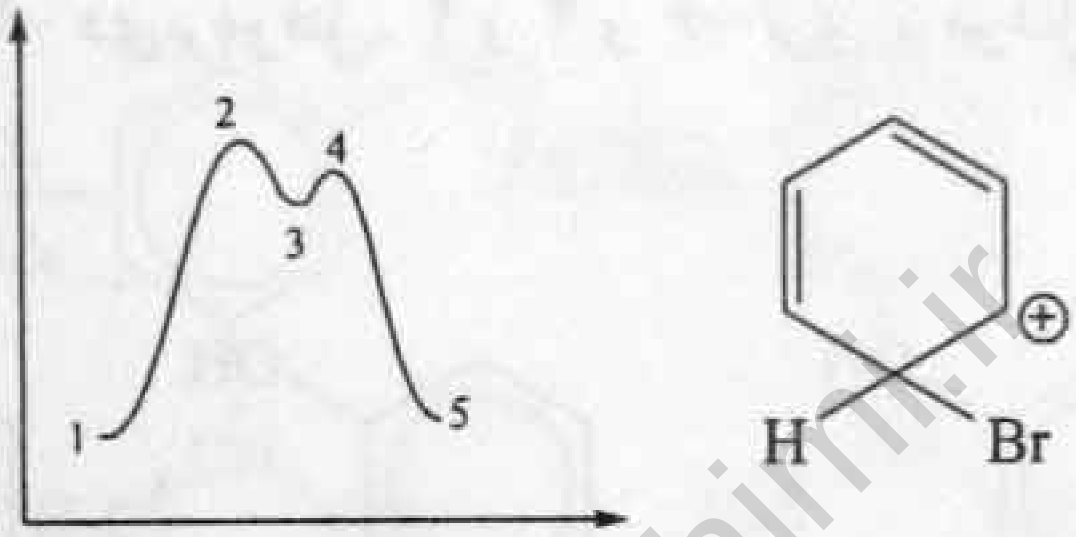
گزینه (۵) در گزینه چهارم نوآرایی کربوکاتیون داریم:



بنابراین تمام گزینه‌های فوق منجر به تشکیل ایزوپروپیل بنزن می‌شود.

۲۹- کدام یک از نقاط نشان داده شده در منحنی زیر مربوط به واسطه A است.

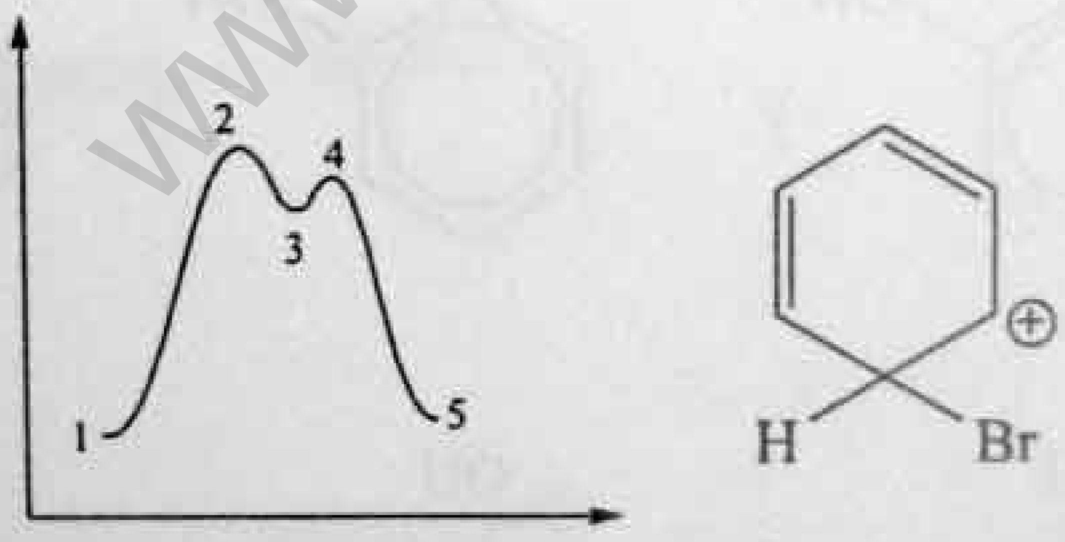
(صفحه ۹۶ کتاب درسی)



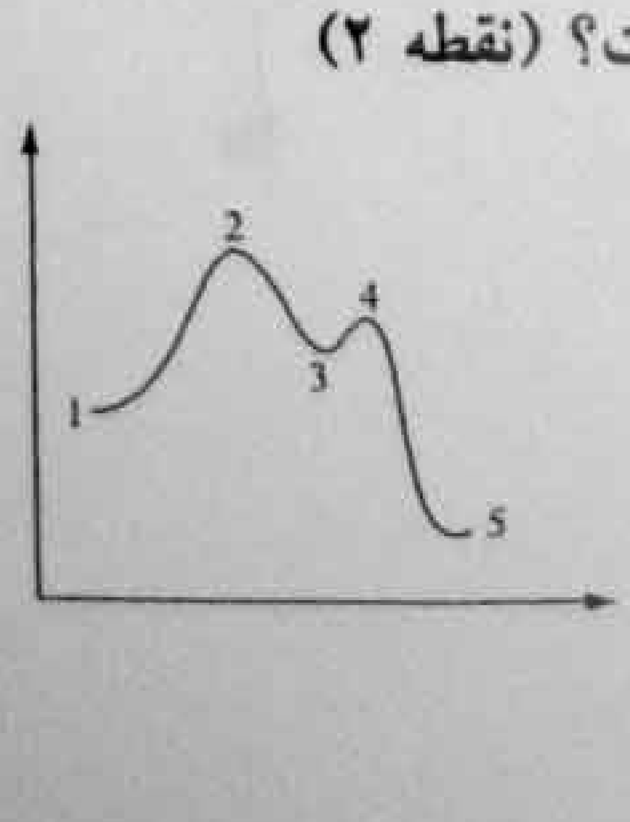
www.jamshimi.ir

پاسخ:

نقطه (۳) زیرا رزونانس باعث پایداری کربوکاتیون می‌شود.

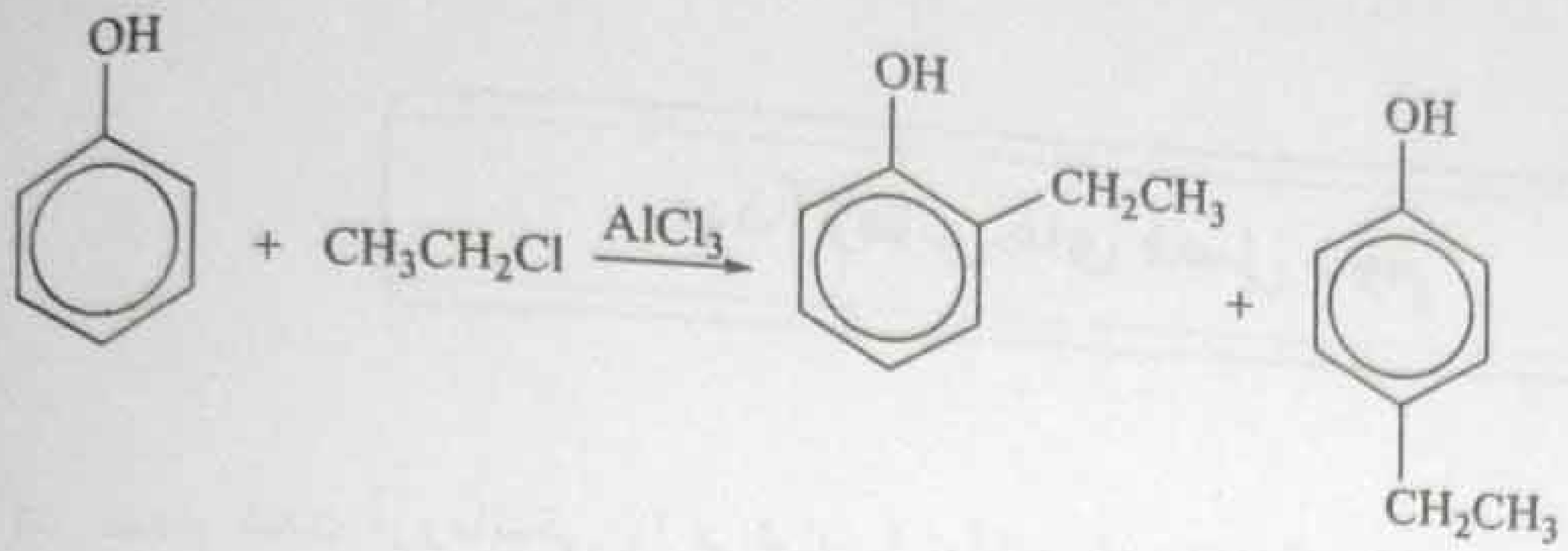


۳۰- کدام یک از نقاط منحنی زیر مربوط به حالت گذار مرحله آهسته واکنش استخلافی الکترون دوستی آروماتیک است؟ (نقطه ۲) **(صفحه ۹۷ کتاب درسی)**

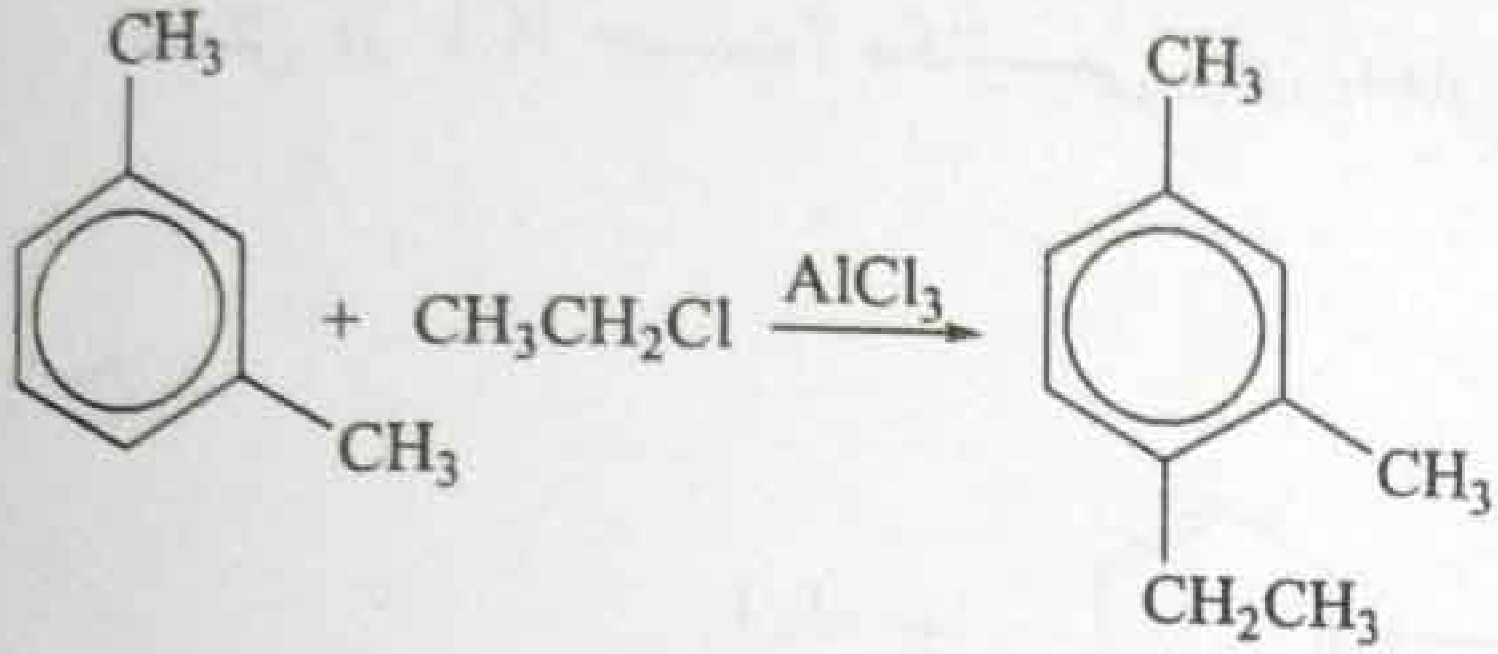


www.jamshimi.ir

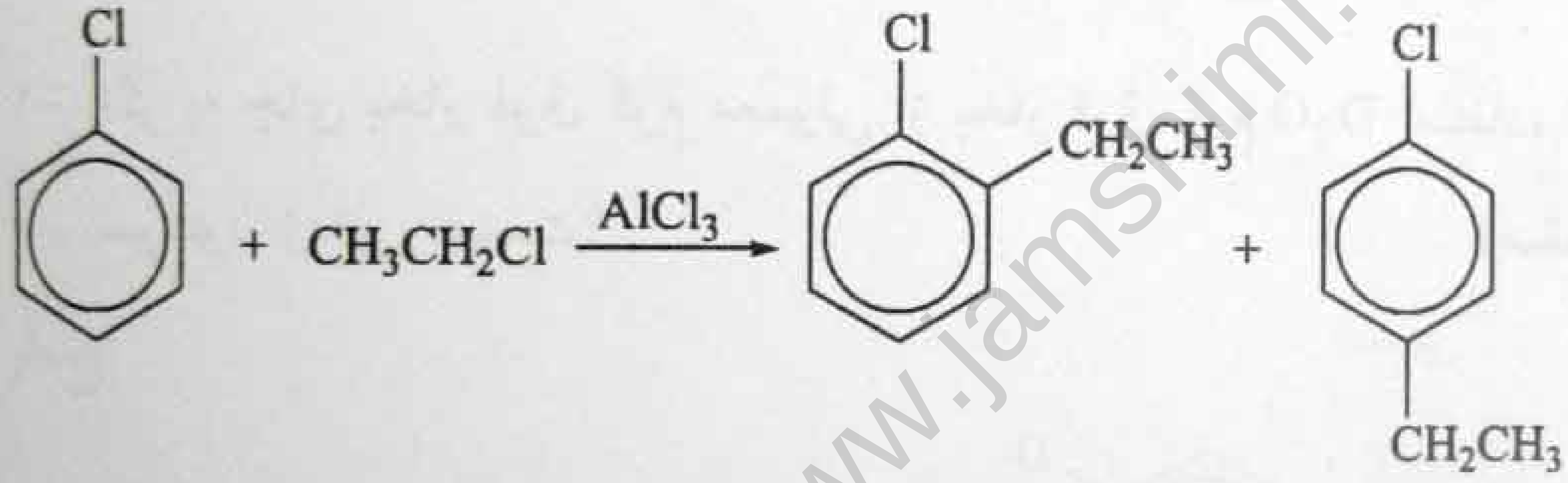
ب) فنل



ج) m- زایلن



د) کلروبنزن

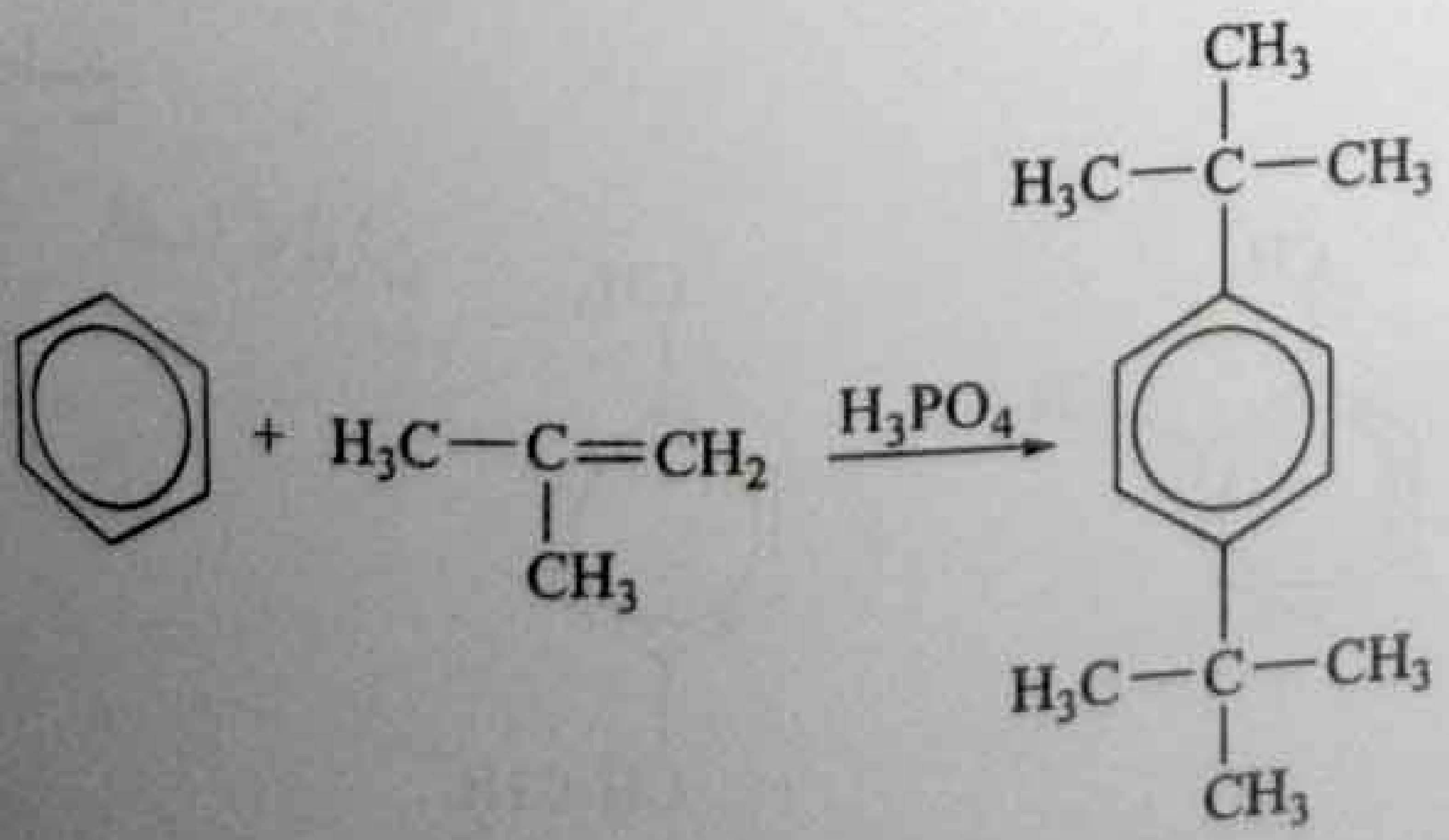


www.jamshimi.ir

توجه داشته باشید که گروه‌های الکترون دهنده و هالوژن‌ها، هدایت کننده‌های اورتو و پارا هستند یعنی استخلاف در موقعیت اورتو و پارا نسبت به آن‌ها قرار می‌گیرد.

۴- وقتی بنزن با مقدار زیادی ۲- متیل پروپن در حضور H_3PO_4 واکنش می‌دهد پارادی ترشیو بوتیل بنزن به عنوان محصول عمده تشکیل می‌شود مکانیسم تمام مراحل را نوشته و علت عدم تشکیل محصول اورتو را بنویسید. (صفحه ۵۳ کتاب درسی)

پاسخ:



www.jamshimi.ir

پاسخ:

نقطه (۲) زیرا حالت گذار مرحله کند واکنش، زمانی است که سطح انرژی آن بالا باشد یعنی نیاز به صرف انرژی بیشتری برای انجام واکنش است بنابراین مرحله کند واکنش بالاترین قله سطح انرژی است.

۳۱-در هر یک از گروه‌های زیر، ترکیبات را برحسب افزایش قدرت اسیدی مرتب کنید. (صفحه ۱۰۷ کتاب درسی)

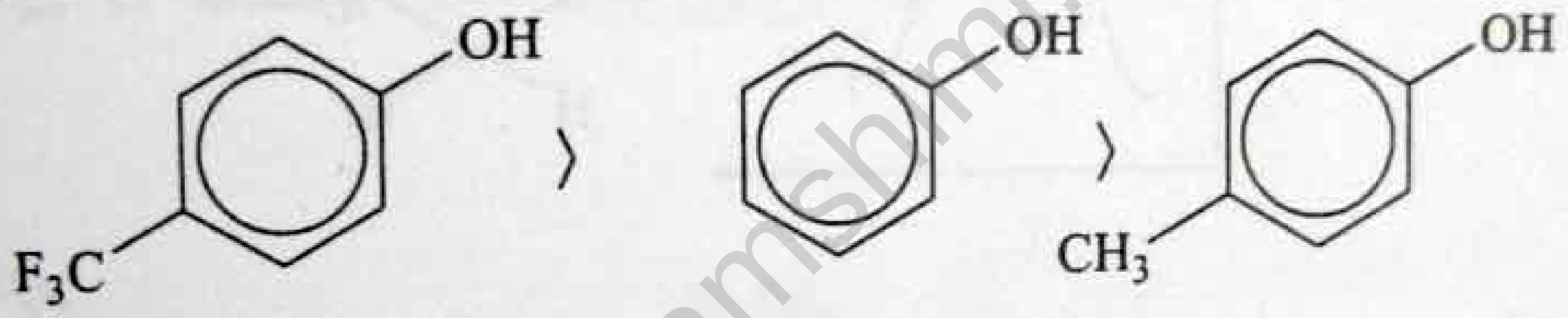
الف) فنل، p- متیل فنل، p- (تری فلوئور و فنیل) فنل

ب) بنزیل الکل، فنل، p- هیدروکسی بنزوئیک اسید

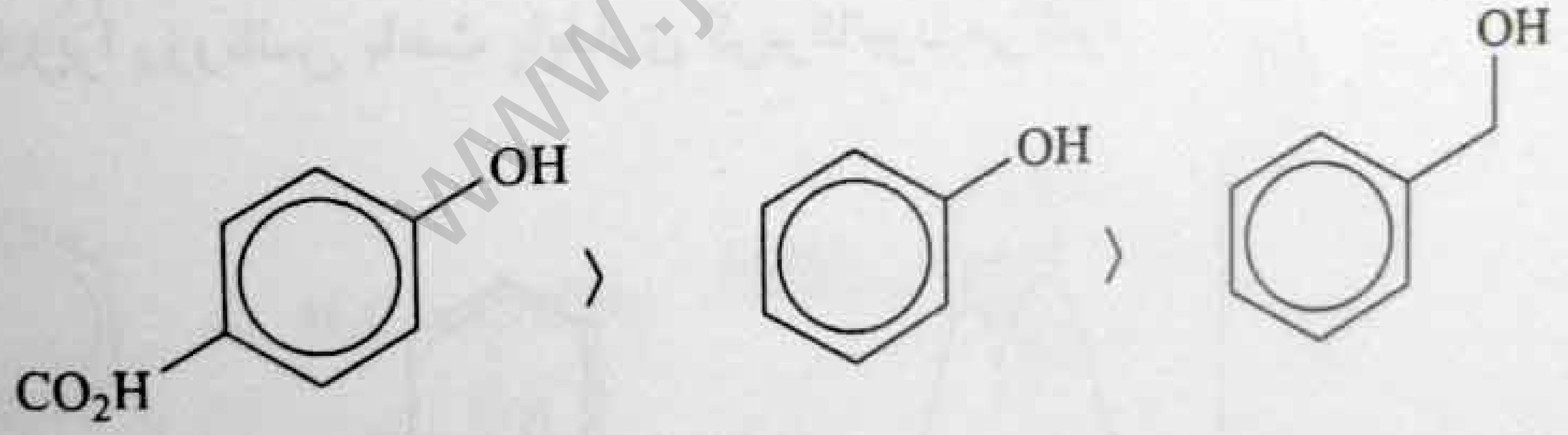
ج) p- برموفنل، ۲ و ۴- دی‌برموفنل، ۲ و ۴ و ۶- تری برموفنل

پاسخ:

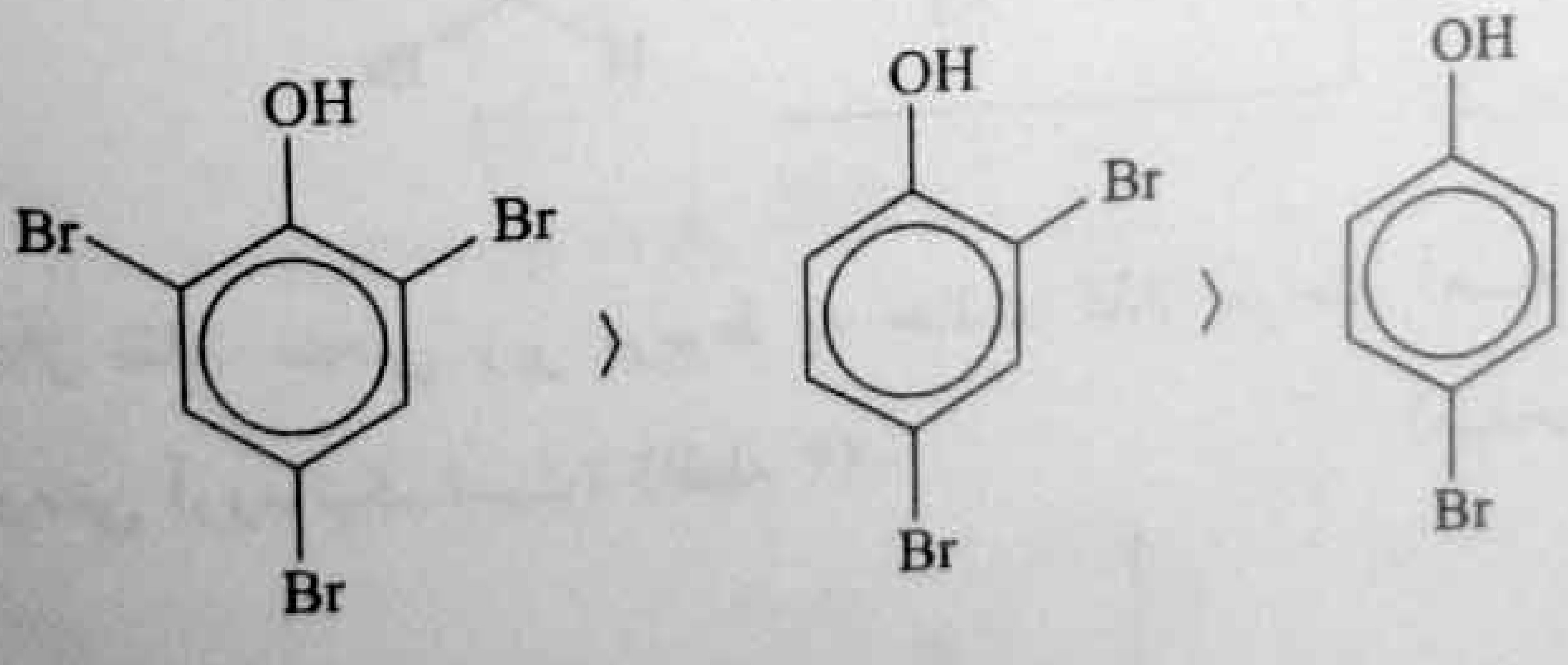
الف)



ب)



ج)



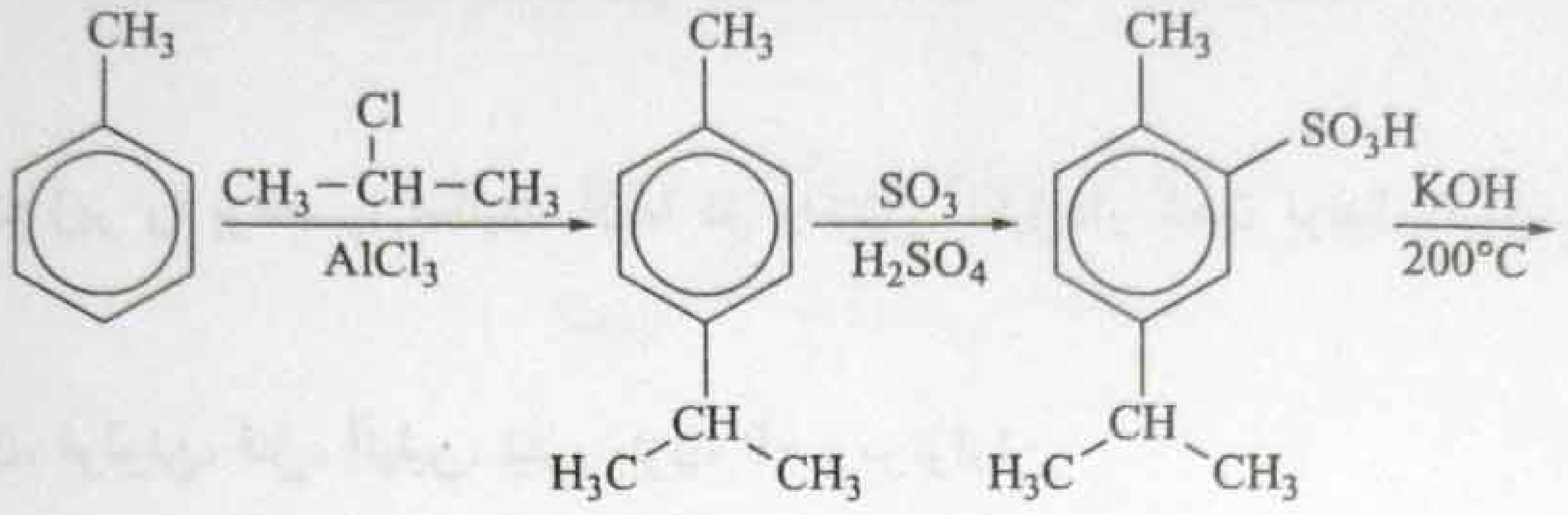
www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

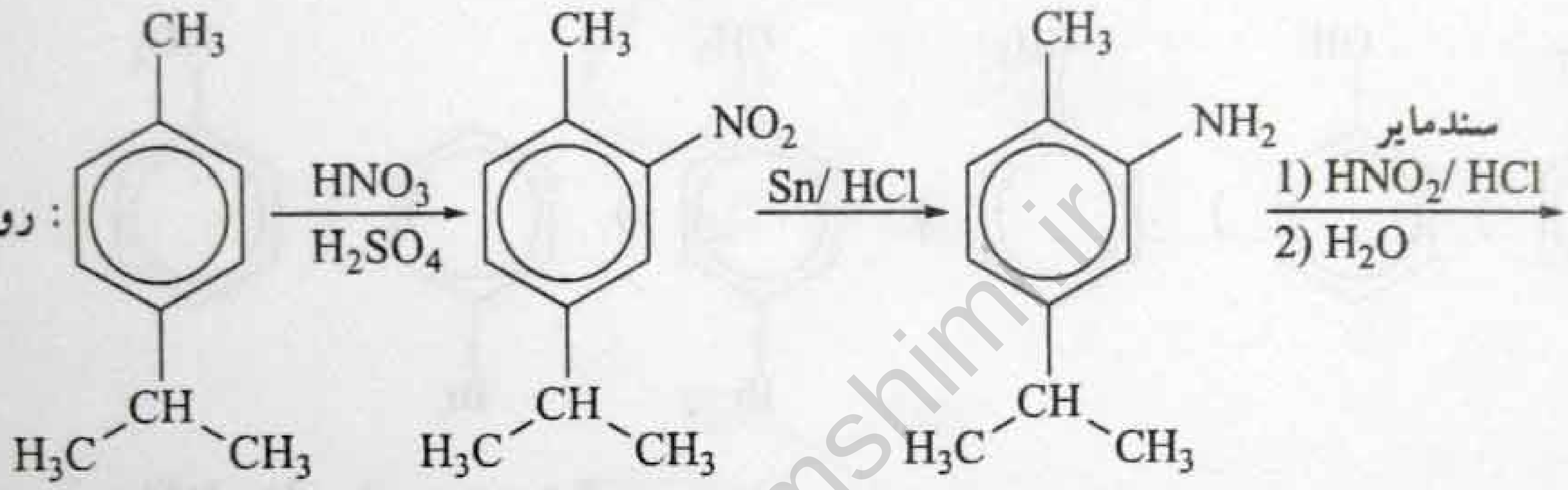
۳۲- کارواکرول، ۵- ایزوپروپیل -۲- متیل فنل، یک ترکیب طبیعی است. دو روش متفاوت برای سنتز کارواکرول از بنزن پیشنهاد کنید. (صفحه ۱۱۵ کتاب درسی)

پاسخ:

روش اول :

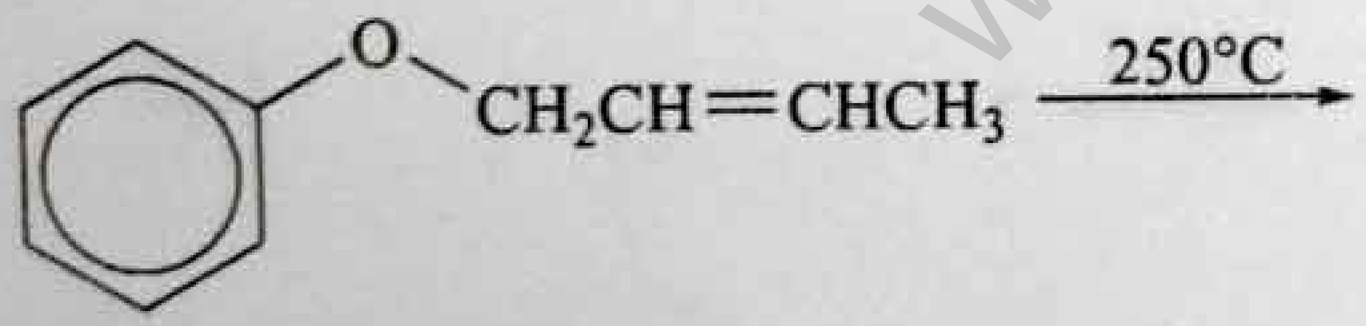


روش دوم :

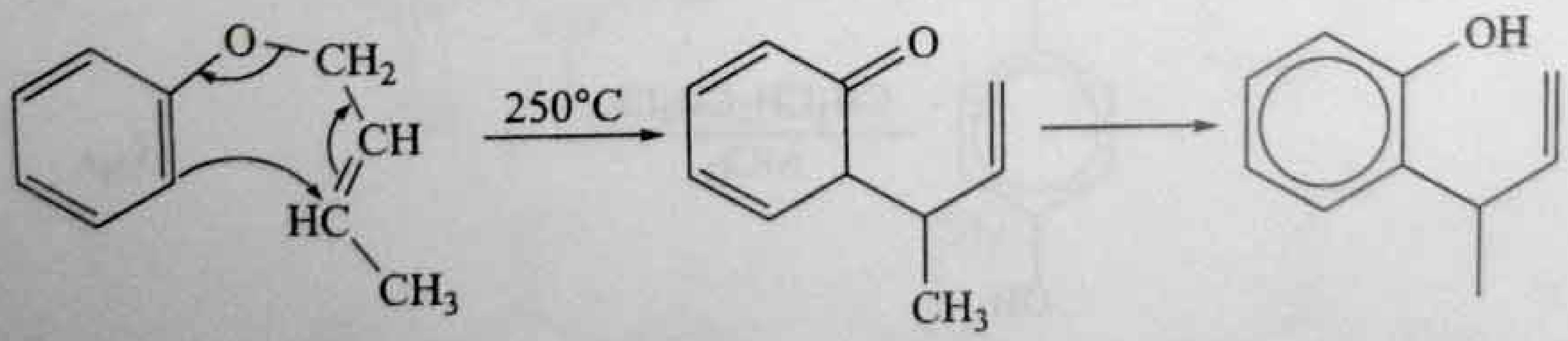


www.jamshimi.ir

۳۳- محصول نوآرایی کلایزن فنیل -۲- بوتنیل اتر چیست؟ (صفحه ۱۲۲ کتاب درسی)

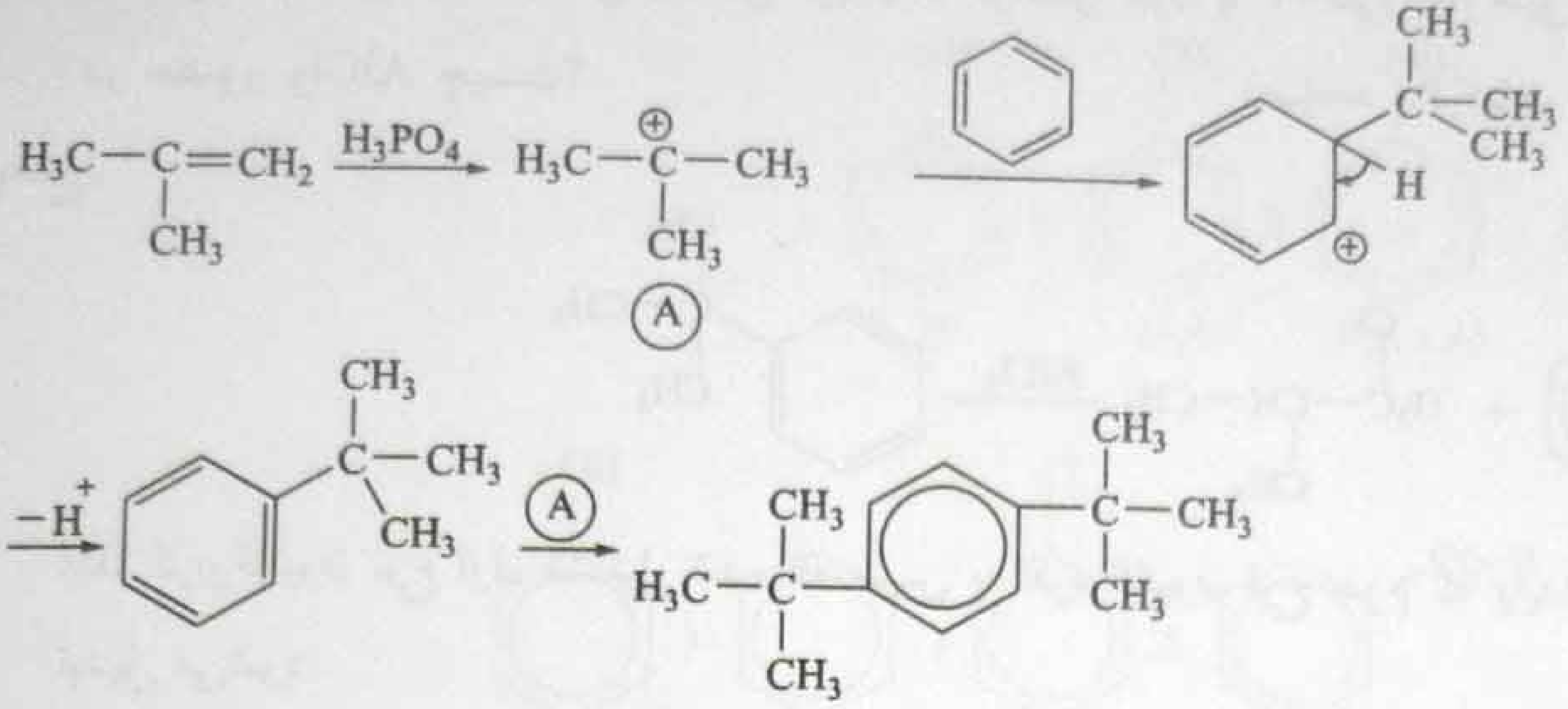


پاسخ:



O- (۱- متیل -۲- پروپنیل) فنول

www.jamshimi.ir

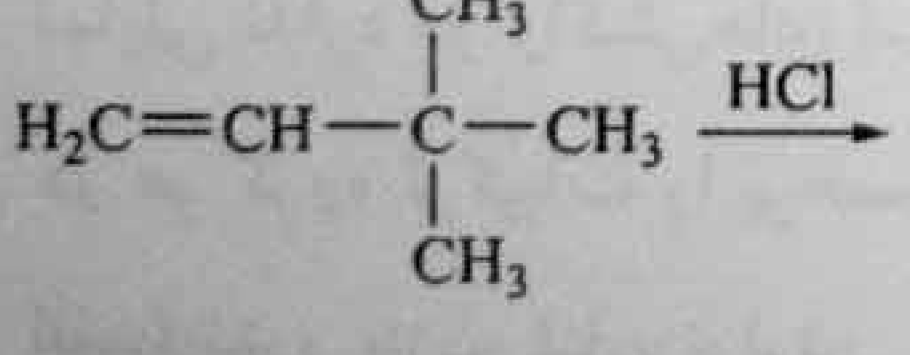


ابتدا کربوکاتیون تشکیل می‌شود که با حلقه بنزن تشکیل آلکیل بنزن می‌دهد چون مقدار زیادی ۲- متیل پروپن در محیط واکنش داریم و نیز حلقه بنزن به علت استخلاف ترشیو بوتیل که یک گروه دهنده الکترون است فعال‌تر شده می‌تواند در واکنش‌های استخلافی بعدی هم شرکت کند. گروه ترشیو بوتیل هدایت کننده اورتو و پارا است اما استخلاف دوم نمی‌تواند در موقعیت اورتو قرار بگیرد زیرا ممانعت فضایی گروه‌های متیل را خواهیم داشت پس در موقعیت پارا قرار می‌گیرد.

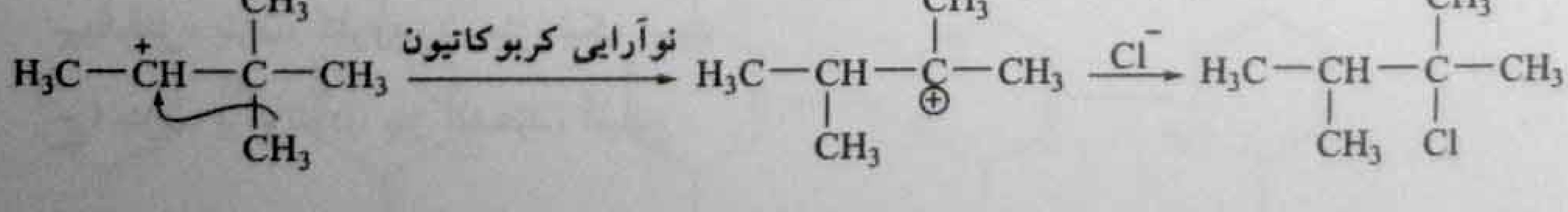
۵- محصول عمده واکنش افزایش الکترون دوستی HCl به ۳ و ۳- دی متیل -۱- بوتن، ۲- کلرو ۲ و ۳- دی متیل بوتان است. مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد می‌کنید.

(صفحه ۵۷ کتاب درسی)

پاسخ:



ابتدا افزایش طبق قاعده مارکونیکف صورت می‌گیرد یعنی H^+ به کربنی اضافه می‌شود که بیش‌ترین تعداد H را دارد.

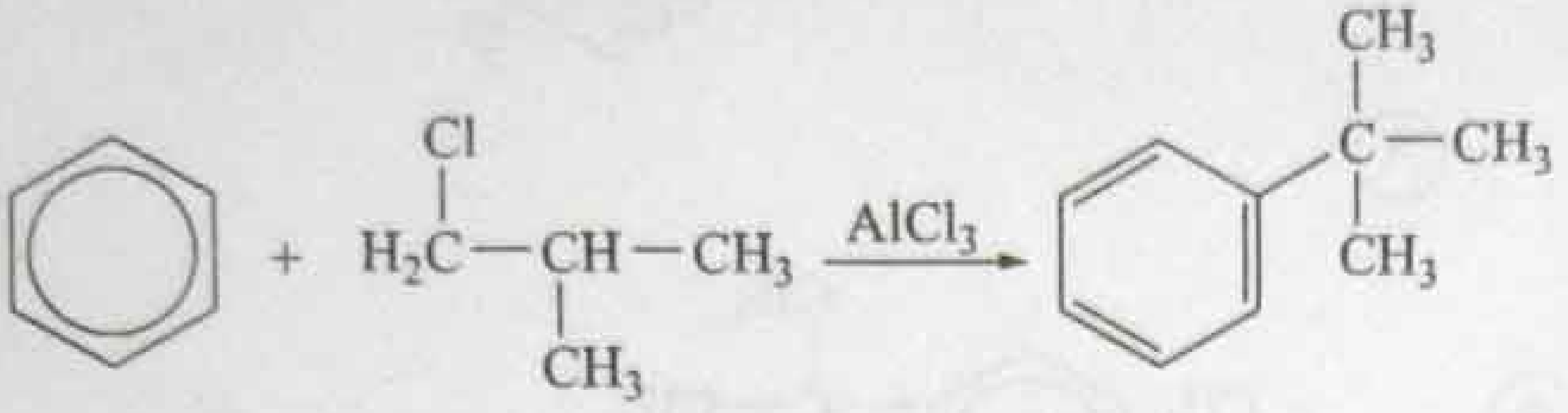


www.jamshimi.ir

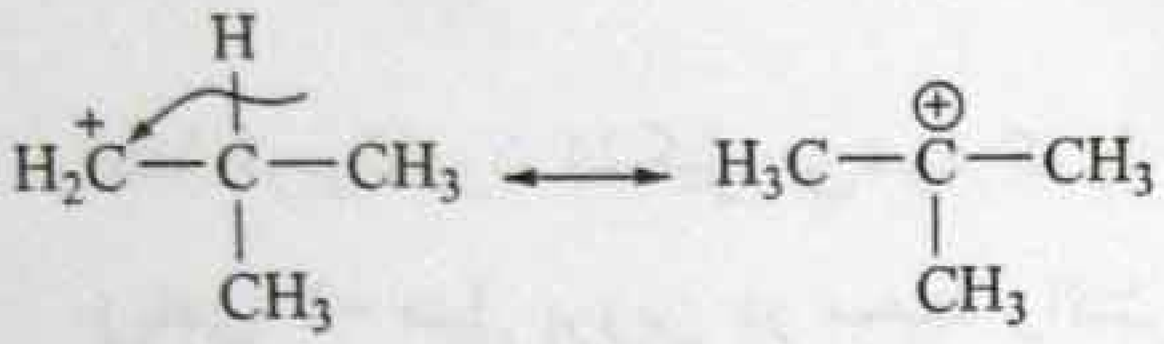
www.jamshimi.ir

۶- **محصول عمده یک استخلافی واکنش فریدل ـ کرافتس بنزن با ۱-کلرو ۲- متیل پروپان در حضور $AlCl_3$ چیست؟** **(صفحه ۶۰ کتاب درسی)**

پاسخ:



ابتدا کربوکاتیون نوع اول تشکیل شده که سپس به کربوکاتیون نوع سوم که پایدار است تبدیل می‌شود.



www.jamshimi.ir

۷- **غالباً در جریان واکنش‌های فریدل ـ کرافتس پلی آلکیل‌دار شدن رخ می‌دهد ولی پلی آسیل‌دار شدن هرگز مشاهده نمی‌شود. این واقعیت را چگونه توجیه می‌کنید؟**

(صفحه ۶۰ کتاب درسی)

پاسخ:

در آلکیلاسیون فریدل کرافتس یک استخلاف آلکیل در حلقه قرار می‌گیرد که بدلیل خصلت الکترون دهندگی، موجب افزایش فعالیت می‌شود بنابراین امکان پلی آلکیل‌دار شدن وجود دارد اما زمانی که استخلاف آسیل روی حلقه قرار می‌گیرد به دلیل خصلت الکترون کشندگی، فعالیت حلقه بنزن را کم می‌کند بنابراین محصول آسیله شده دیگر تمایلی ندارد در واکنش‌های استخلافی شرکت کند.

۸- **در هر گروه ترکیبات را برحسب فعالیت نسبت به استخلاف الکترون دوستی مرتب کنید:**

الف) نیترو بنزن، فنل، تولوئن

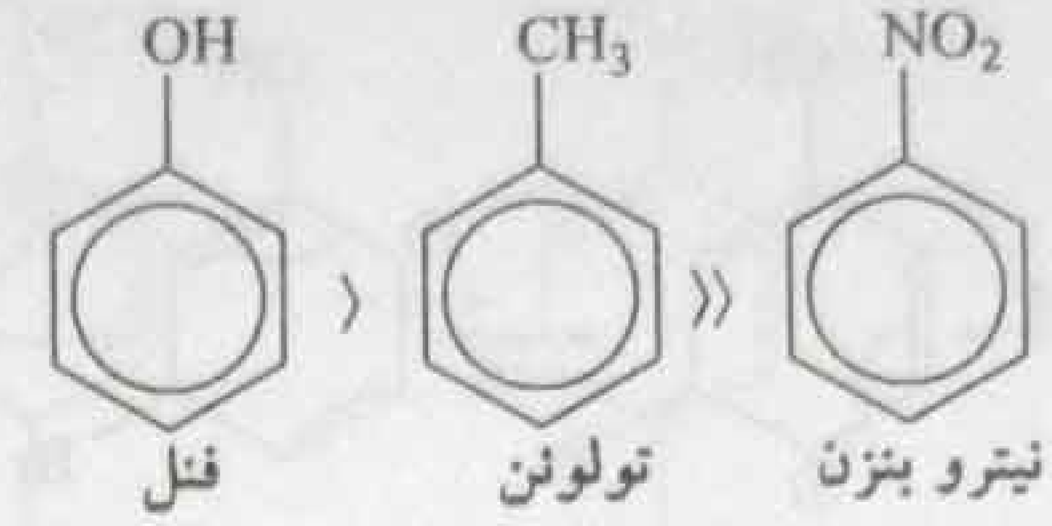
ب) فنل، بنزن، کلروبنزن، بنزوئیک اسید

ج) بنزن، برموبنزن، بنز آلدهید، آنیلین

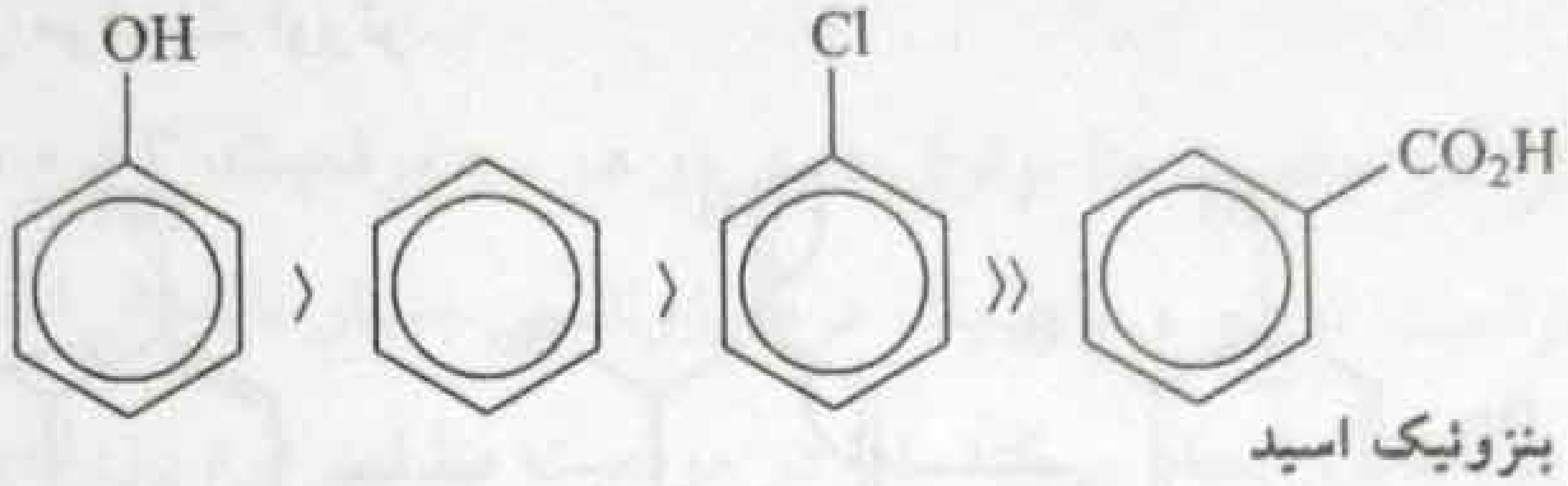
www.jamshimi.ir

پاسخ:

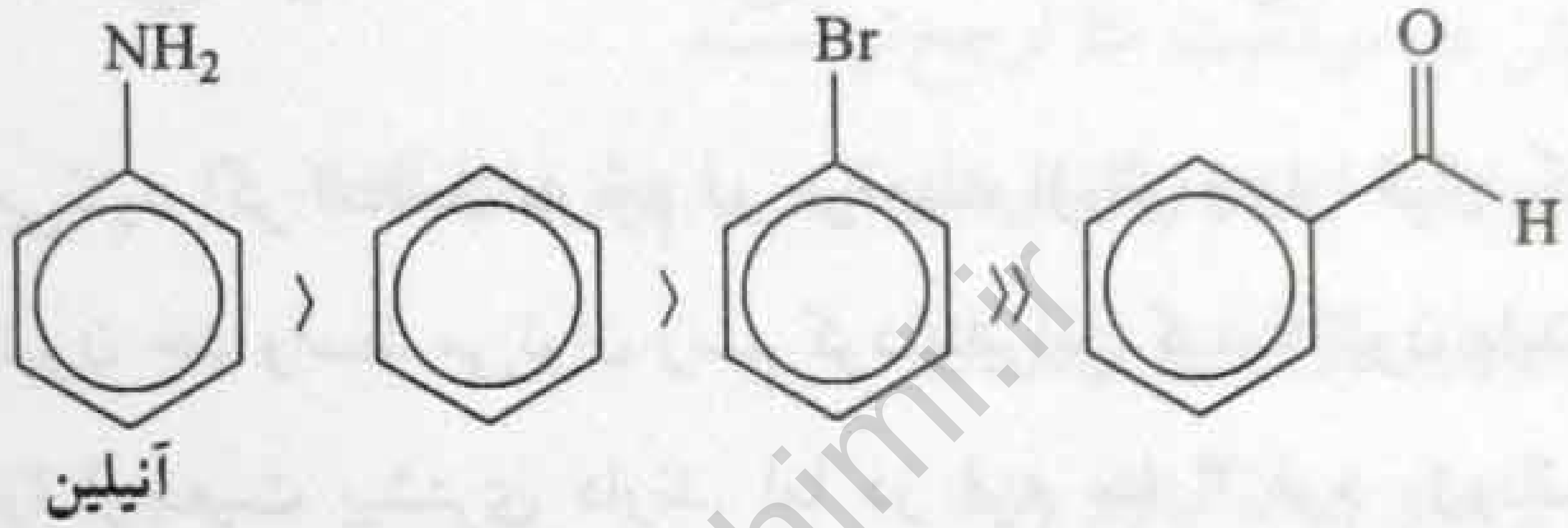
الف)



ب)



ج)



www.jamshimi.ir

۹- کلیه فرم‌های رزونانسی کربوکاتیون واسطه‌ای حاصل از واکنش‌های زیر را بنویسید.

(صفحه ۶۶ کتاب درسی)

الف) برم‌دار شدن فنل در موقعیت پارا

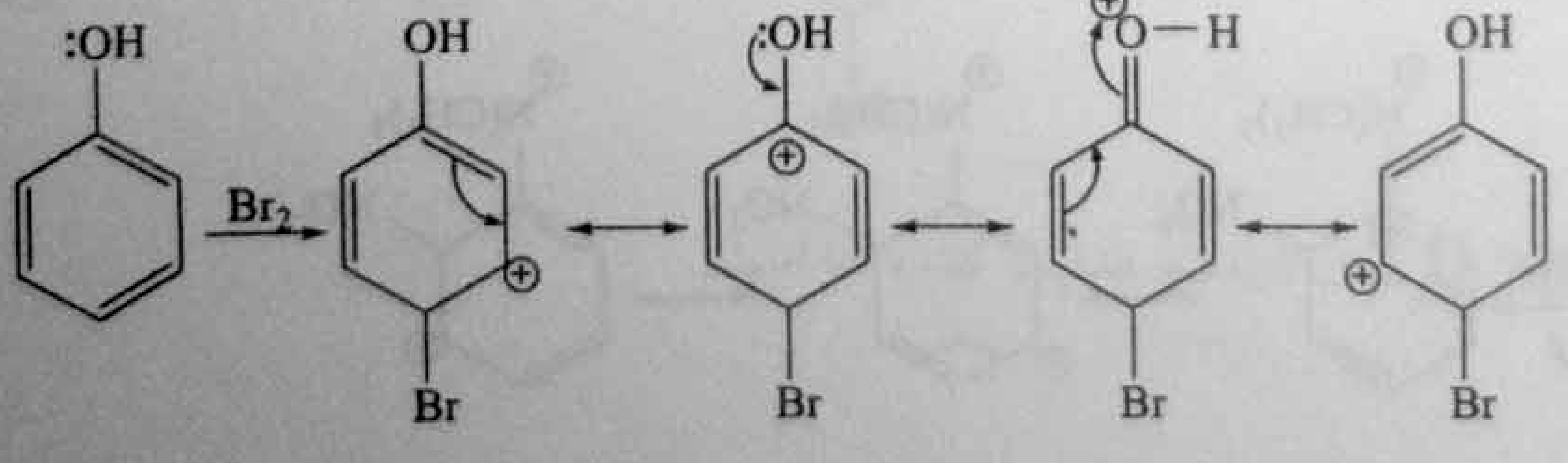
ب) برم‌دار شدن فنل در موقعیت متا

ج) برم‌دار شدن فنل در موقعیت اورتو

کدام موقعیت‌ها بیشتر ارجعیت را دارند؟ کدام موقعیت‌ها از کمترین ارجعیت برخوردارند.

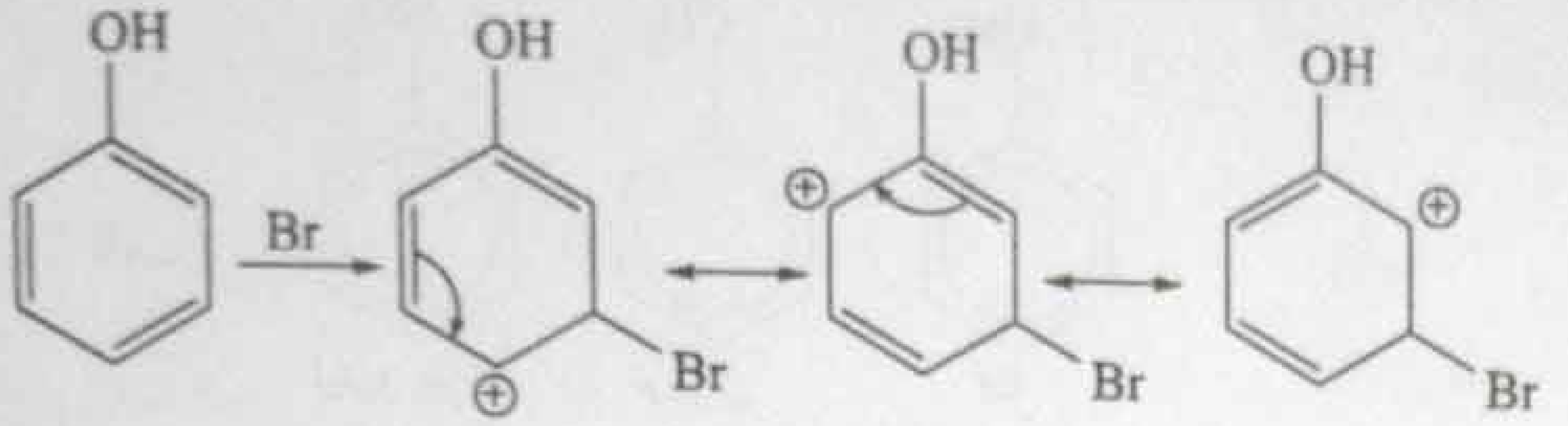
پاسخ:

الف) برم‌دار شدن فنل در موقعیت پارا

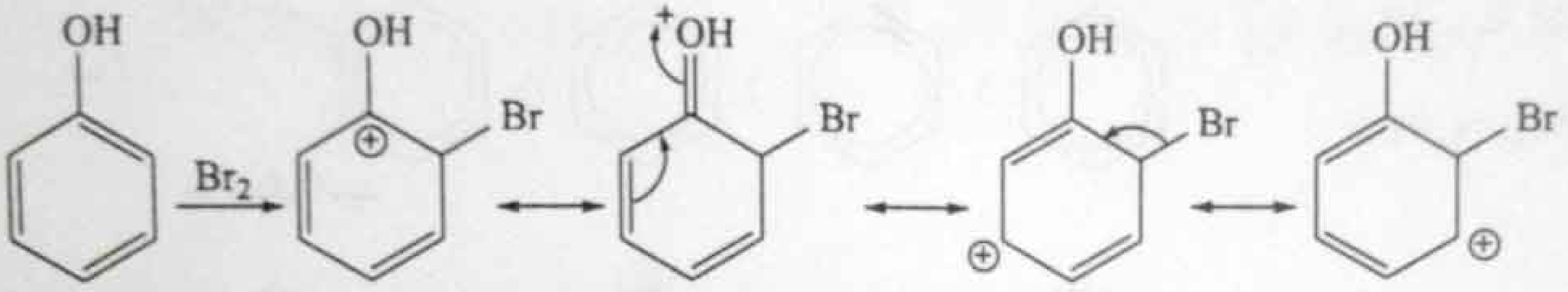


www.jamshimi.ir

ب) برم‌دار شدن فنل در موقعیت متا



ج) برم‌دار شدن فنل در موقعیت اورتو



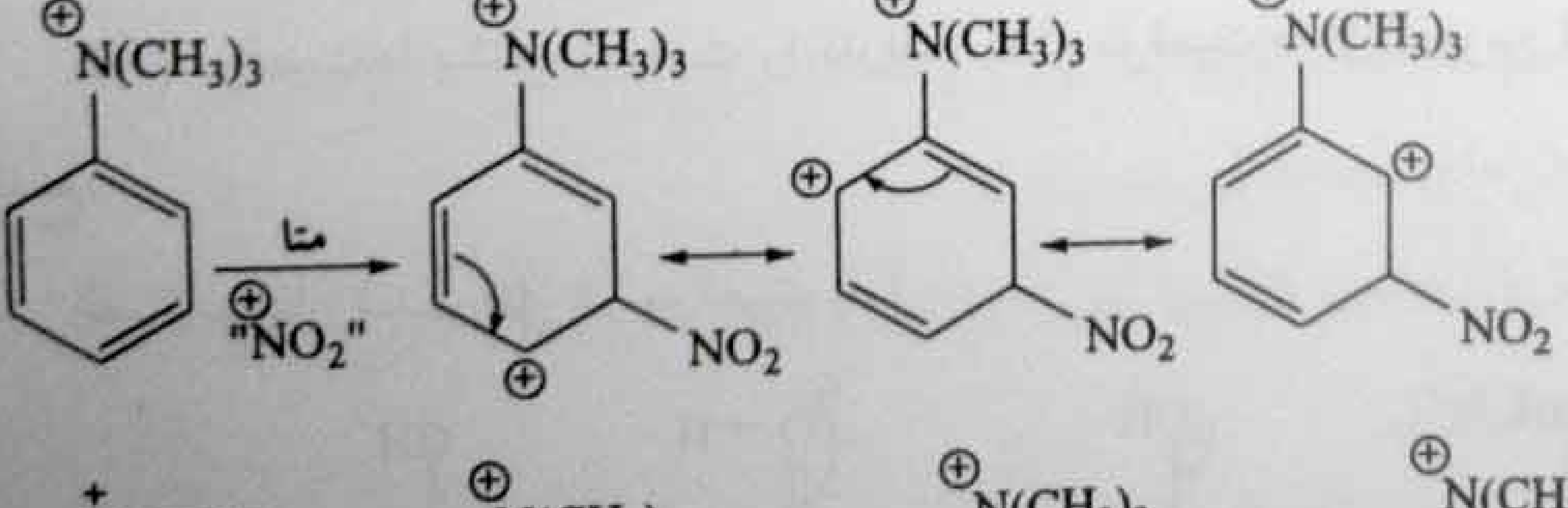
همان‌طور که مشاهده می‌کنید اگر استخلاف برم در موقعیت اورتو و پارا قرار بگیرد ۴ فرم رزونانسی برای کربوکاتیون حد واسط می‌توان رسم کرد بنابراین کربوکاتیون پایدارتر است و موقعیت اورتو و پارا ارجعیت بیشتری دارند. اما در فرم متا ۳ فرم رزونانسی داریم بنابراین کمترین ارجحیت را دارد (پس گروه OH هدایت کننده اورتو و پاراست زیرا از طریق رزونانسی، در این ۲ موقعیت فرم‌های رزونانسی پایدارتری حاصل می‌شود.)

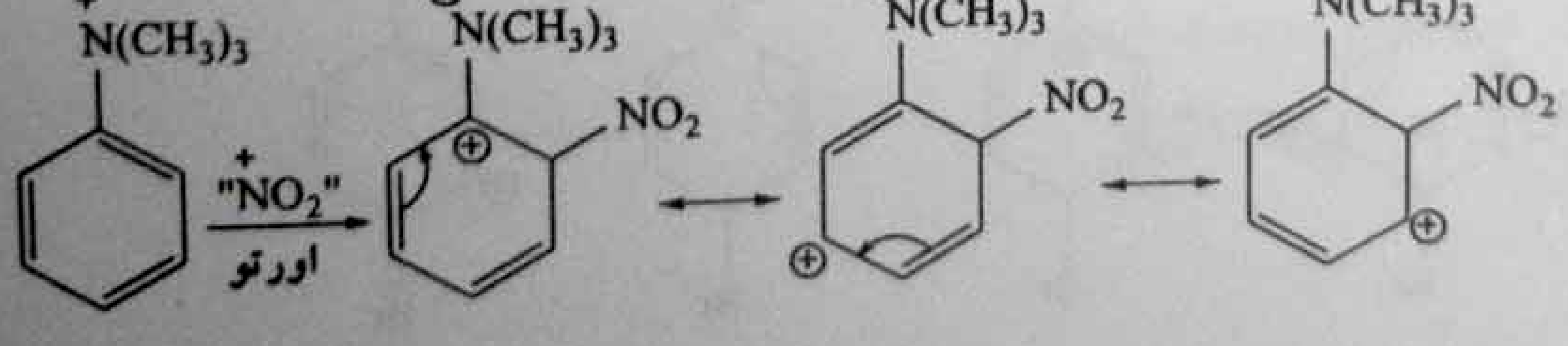
www.jamshimi.ir

۱۰- تمام فرم‌های رزونانسی در مورد نیترودار شدن یون N و N و N- تری متیل آنیلیوم در موقعیت‌های اورتو، متا و پارا بنویسید. واکنش در کدام موقعیت برتری دارد.

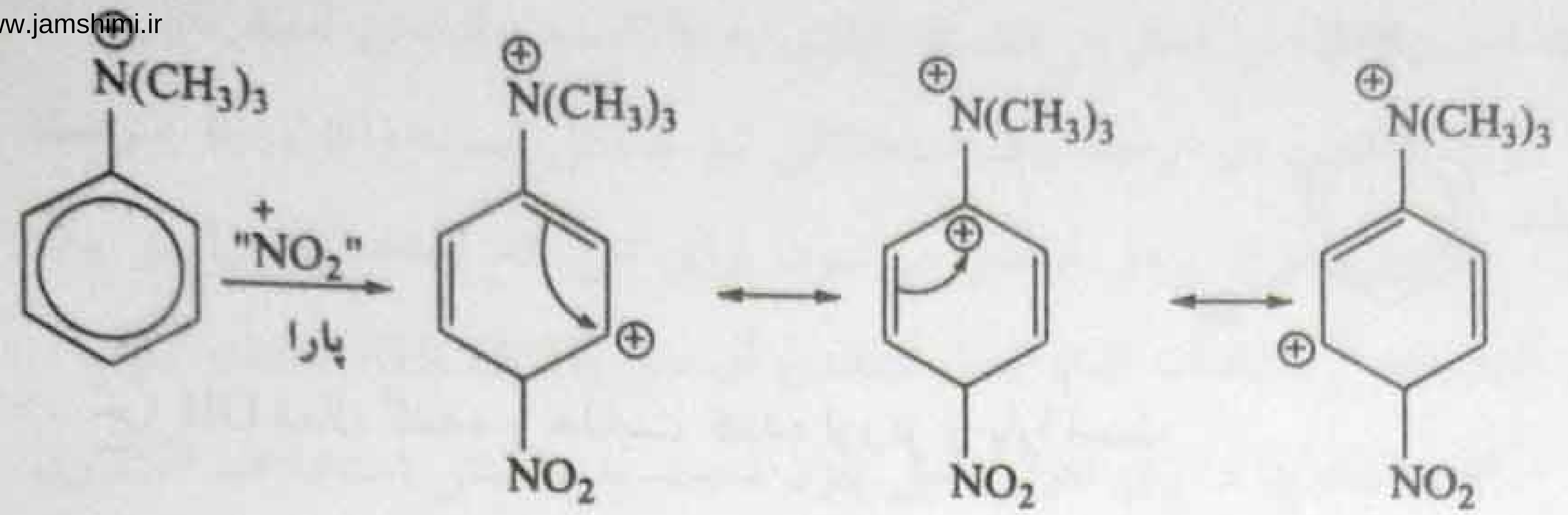
(صفحه ۶۶ کتاب درسی)

پاسخ:





www.jamshimi.ir



واکنش در موقعیت متا برتری دارد. در هر سه موقعیت، ۳ فرم رزونانسی خواهیم داشت اما در موقعیت اورتو و پارا یک فرم رزونانسی بسیار ناپایدار است زیرا نزدیکی ۲ بار مثبت کنار هم دافعه ایجاد می‌کند. اما در موقعیت متا این فرم رزونانس ناپایدار را نداریم بنابراین واکنش در موقعیت متا ارجح‌تر است.

۱۱- محصولات عمده واکنش‌های زیر را پیش‌بینی کنید. **(صفحه ۶۸ کتاب درسی)**

الف) نیترودار شدن برموبنزن

ب) برم‌دار شدن نیترو بنزن

ج) کلردار شدن فنل

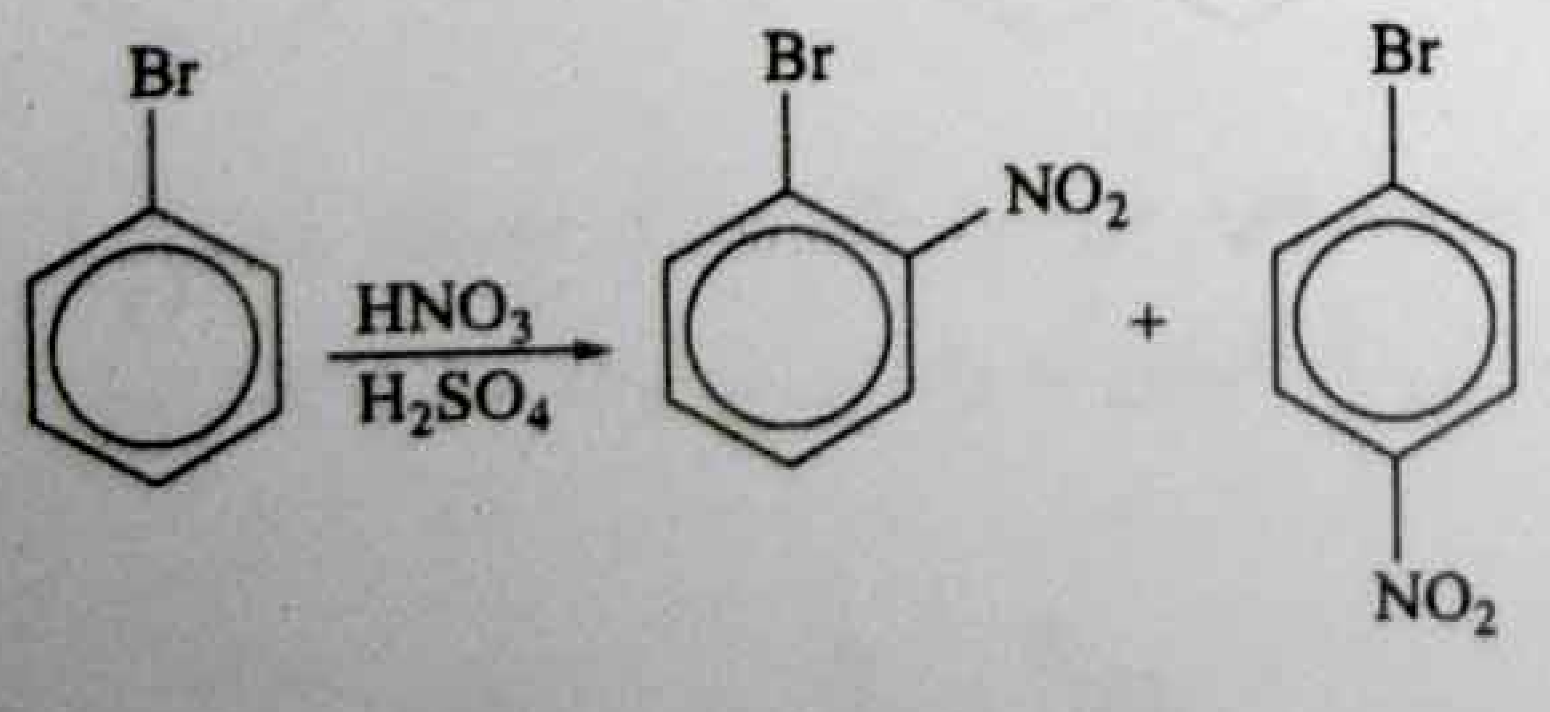
د) هیدروکسیل‌دار شدن کلروبنزن

هـ) نیترودار شدن برمو بنزن و متعاقب آن کاهش با $SnCl_2$

و) برم‌دار شدن آنیلین

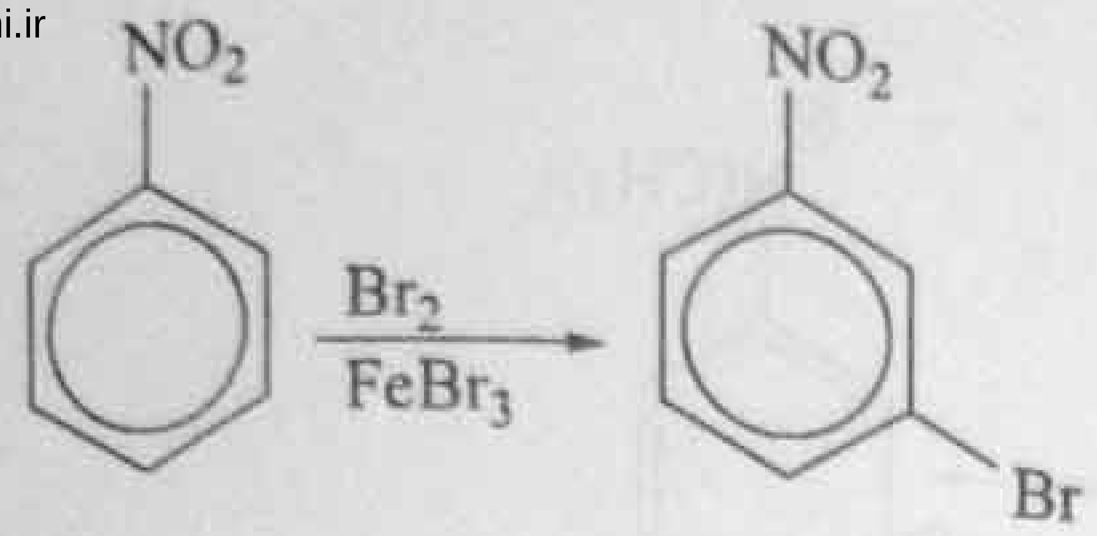
پاسخ:

الف) Br غیر فعال کننده و هدایت کننده اورتو و پارا است.

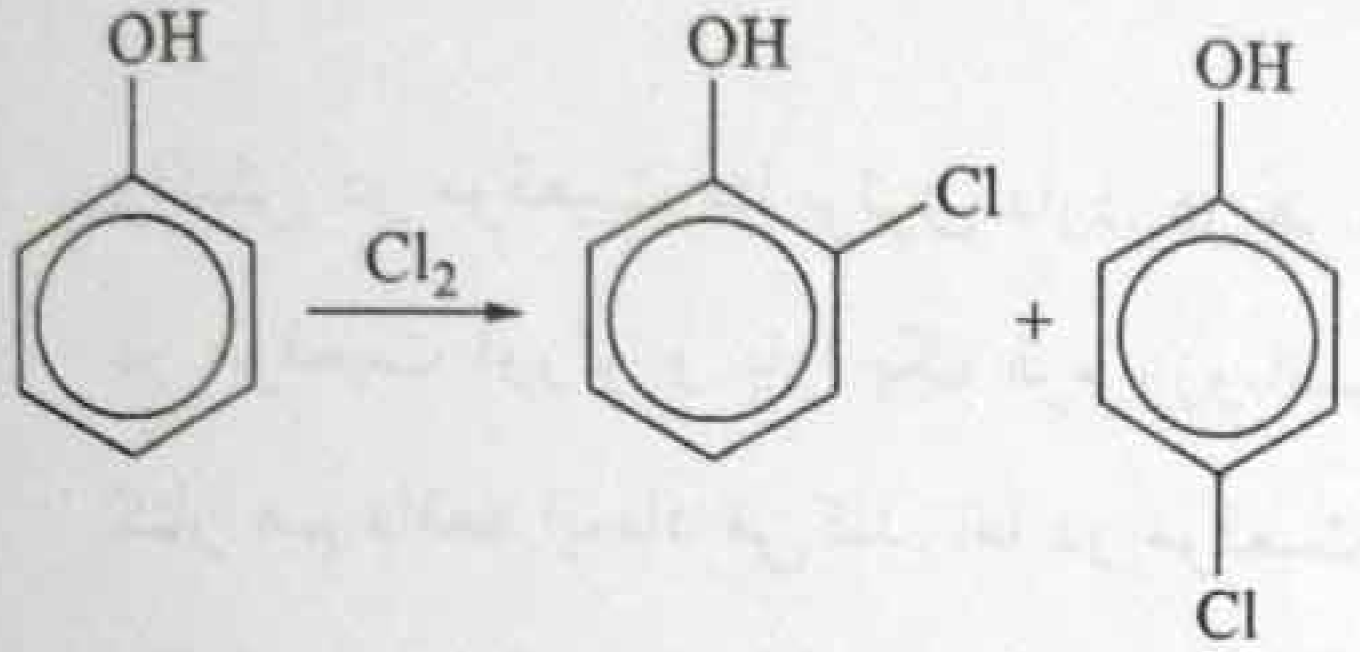


ب) NO_2 غیرفعال کننده و هدایت کننده متا است.

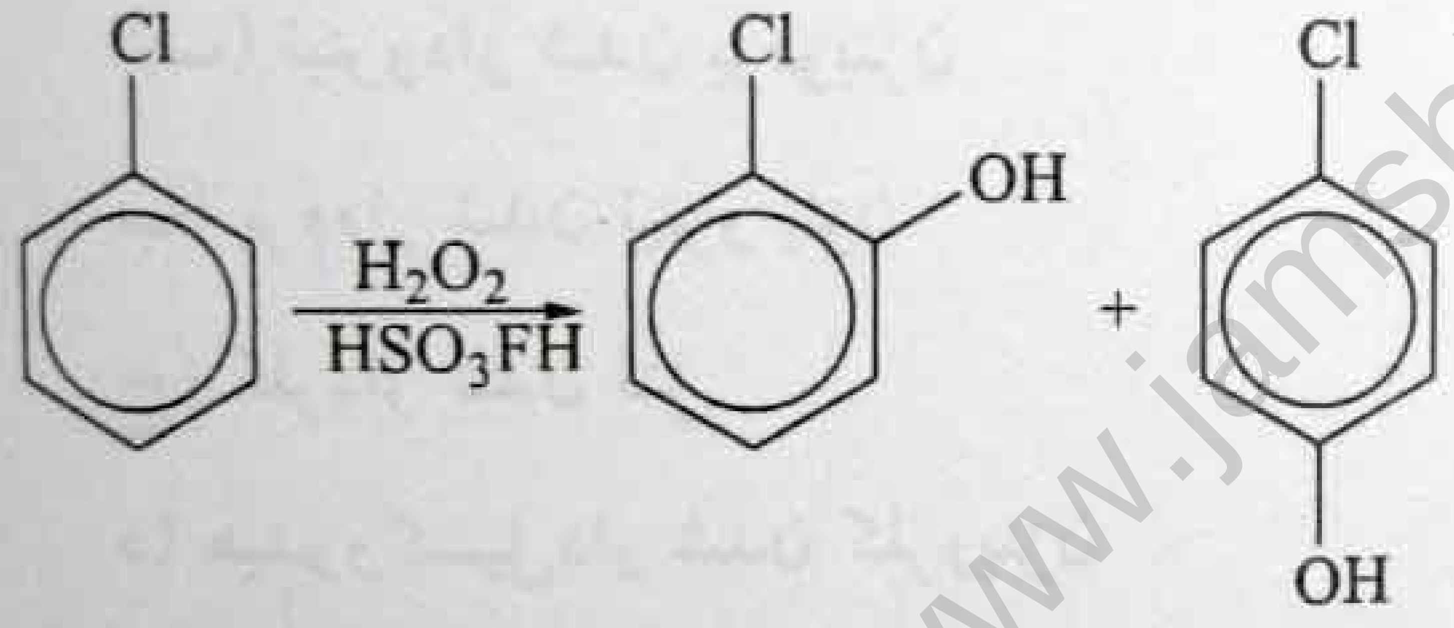
www.jamshimi.ir



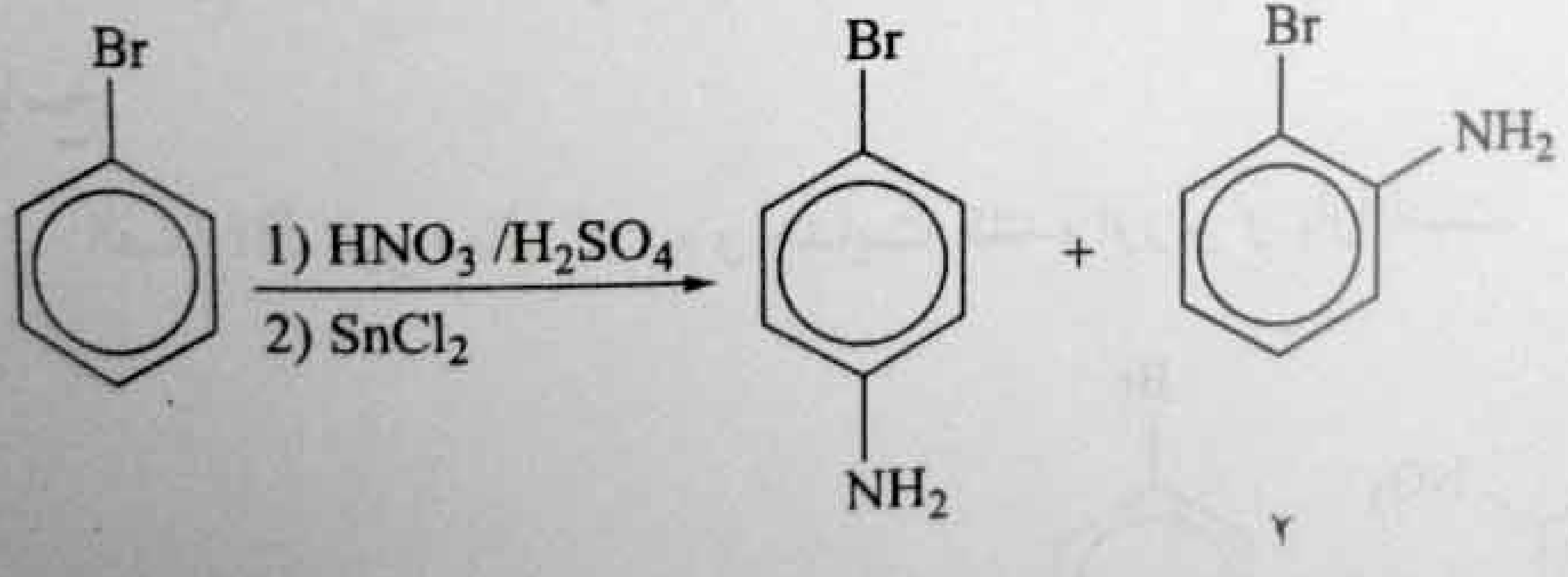
ج) OH فعال کننده و هدایت کننده اورتو و پارا است.

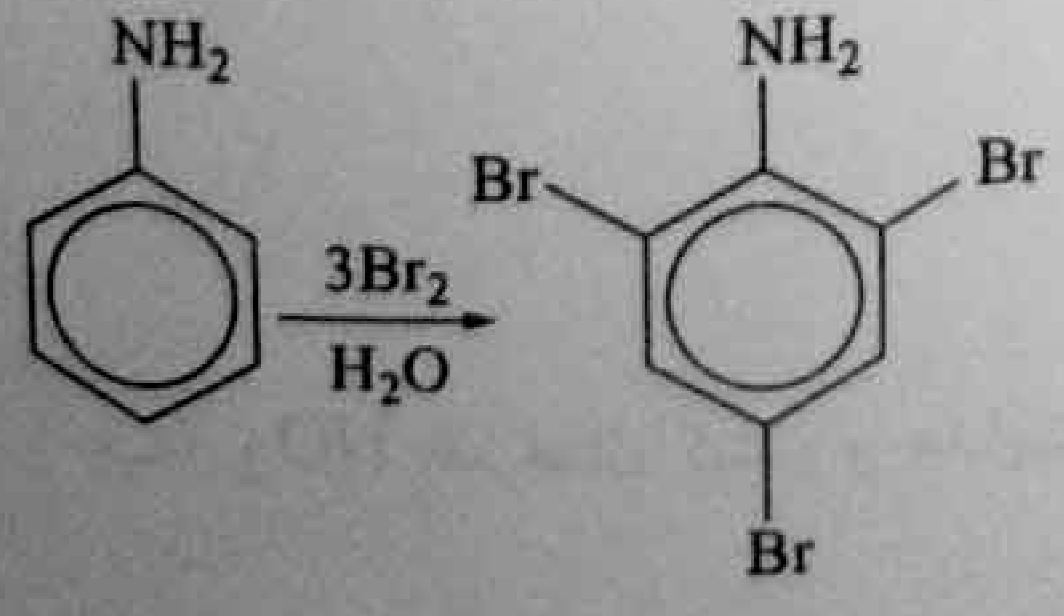


د) Cl غیر فعال کننده و هدایت کننده اورتو و پاراست.



هـ) $SnCl_2$ یک معرف کاهنده است و باعث کاهش NO_2 به NH_2 می‌شود.



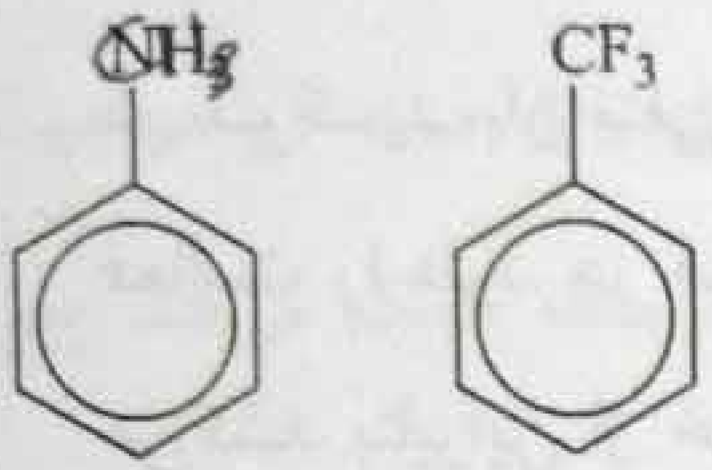


www.jamshimi.ir

نکته: NH_2 به قدری حلقه را فعال می‌کند که نیازی به کاتالیست لوئیس اسید ندارد. در ضمن متوقف کردن واکنش در مرحله یک استخلافی نیز مشکل است واکنش به سرعت انجام می‌شود و محصول تری برمو حاصل می‌شود. برای این که استخلاف را در یک مرحله متوقف کنیم باید از مشتقات کمتر فعال کننده‌ی آن مثل $NHCOCH_3$ استفاده کنیم.

۱۲- کدام‌یک از ۲ ترکیب تولوئن و تری فلوئورمتیل بنزن نسبت به واکنش استخلاف الکترون دوستی آروماتیکی فعال‌تر است ؟ توضیح دهید؟ (صفحه ۷۰ کتاب درسی)

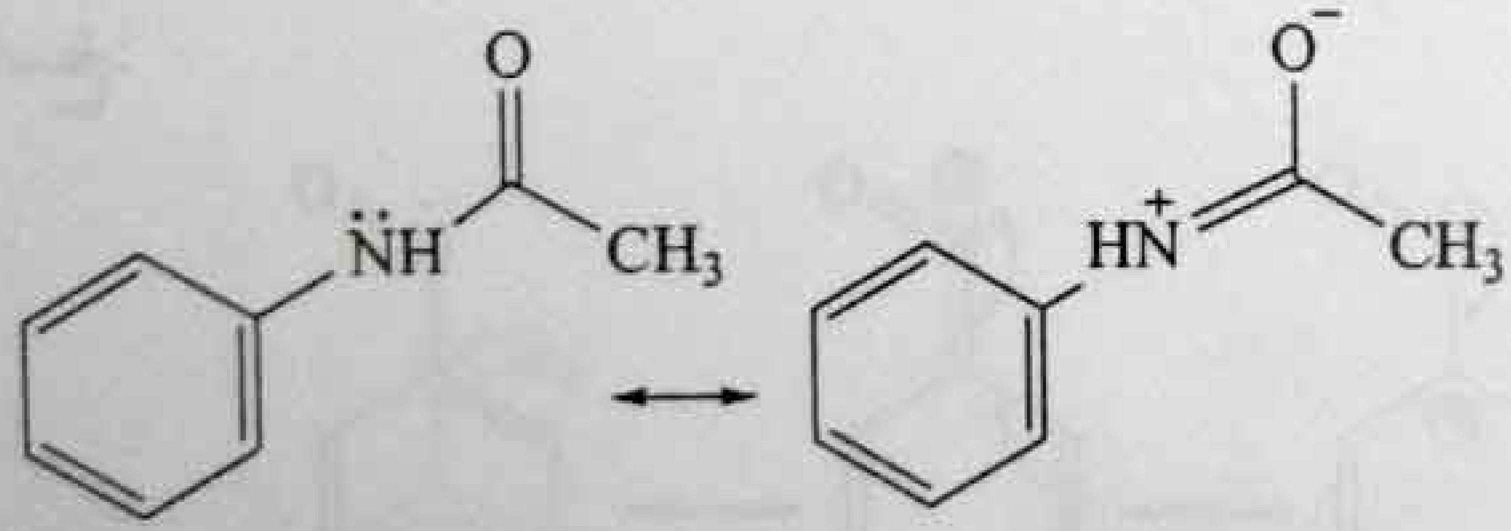
پاسخ:



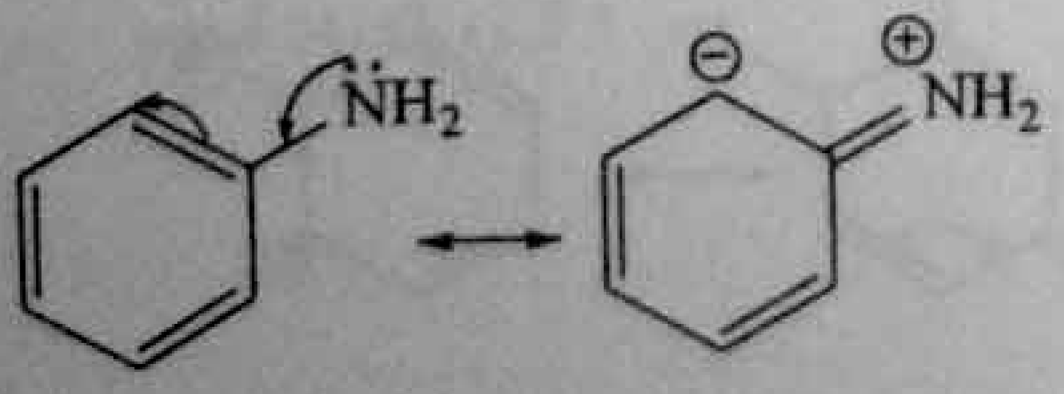
تولوئن فعال‌تر است زیرا گروه متیل از نظر القایی الکترون دهنده است. اما تری فلوئورو متیل بنزن بدلیل داشتن ۳ اتم الکترونگاتیو فلوئور، از نظر القایی کشنده الکترون می‌باشد بنابراین فعالیت حلقه بنزن را کم می‌کند.

۱۳- استانیلید در واکنش استخلاف الکترون دوستی آروماتیکی نسبت به آنیلین بسیار غیر فعال‌تر است دلیل این رفتار چیست؟ (صفحه ۷۰ کتاب درسی)

پاسخ:



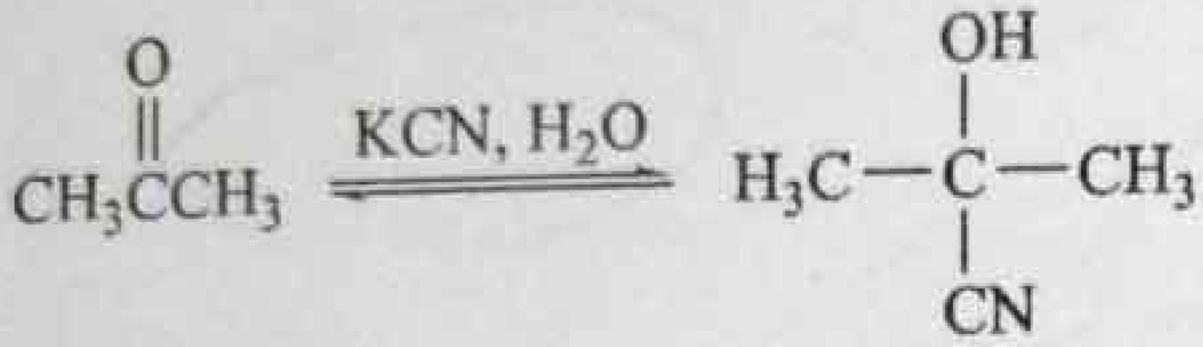
گروه کربونیل دانسیته الکترونی N را به سمت خود می‌کشد بنابراین از خصلت دهندگی نیتروژن به حلقه بنزن کم می‌کند. در صورتی که آنیلین به راحتی می‌تواند جفت الکترون خود را در اختیار حلقه بنزن قرار دهد.



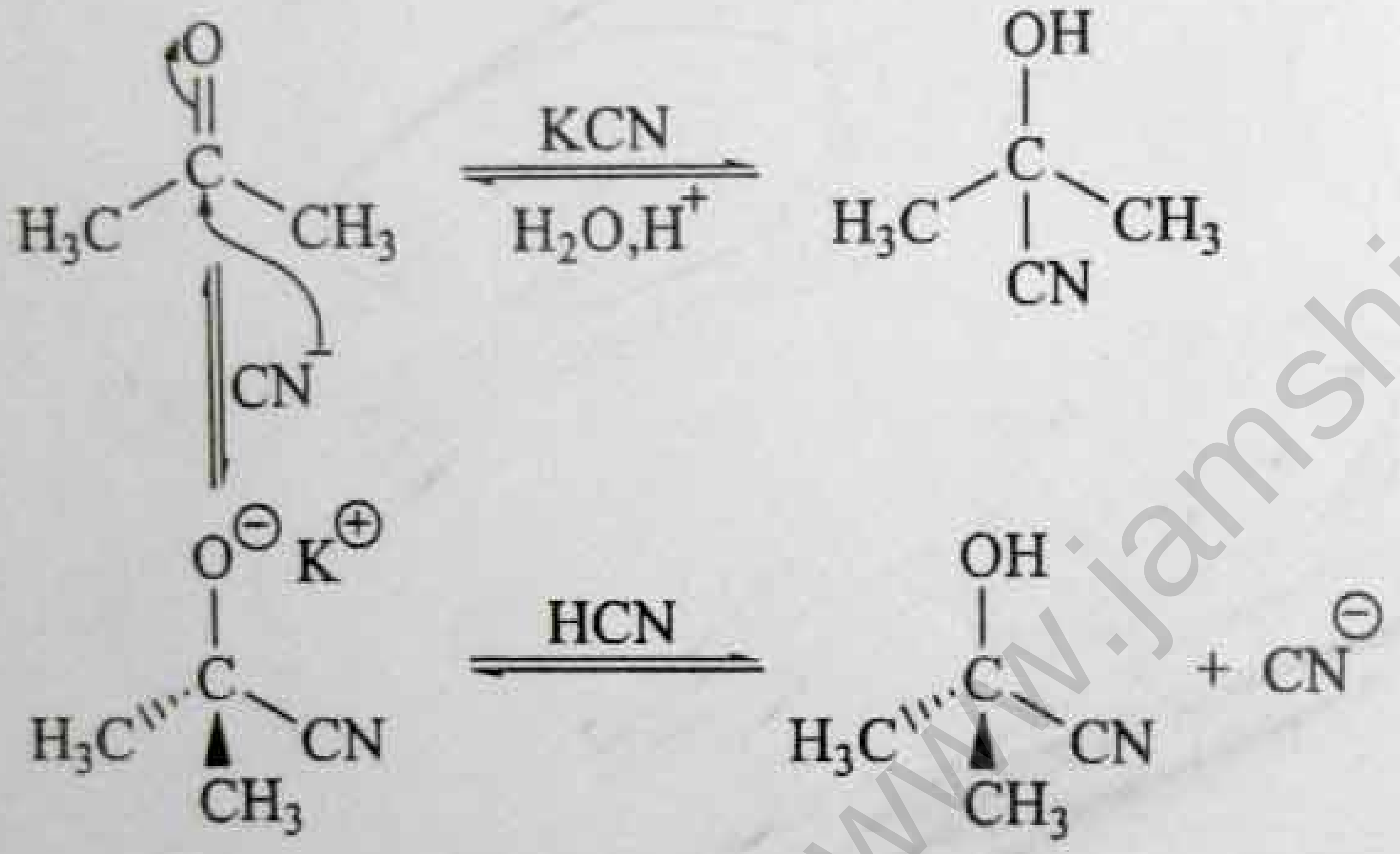
www.jamshimi.ir

خودآزمایی‌های فصل سوم

۱- در اثر واکنش استون با محصول آبی اسیدی KCN، سیانوهیدریدین بدست می‌آید مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد کنید. **(صفحه ۱۳۷ کتاب درسی)**

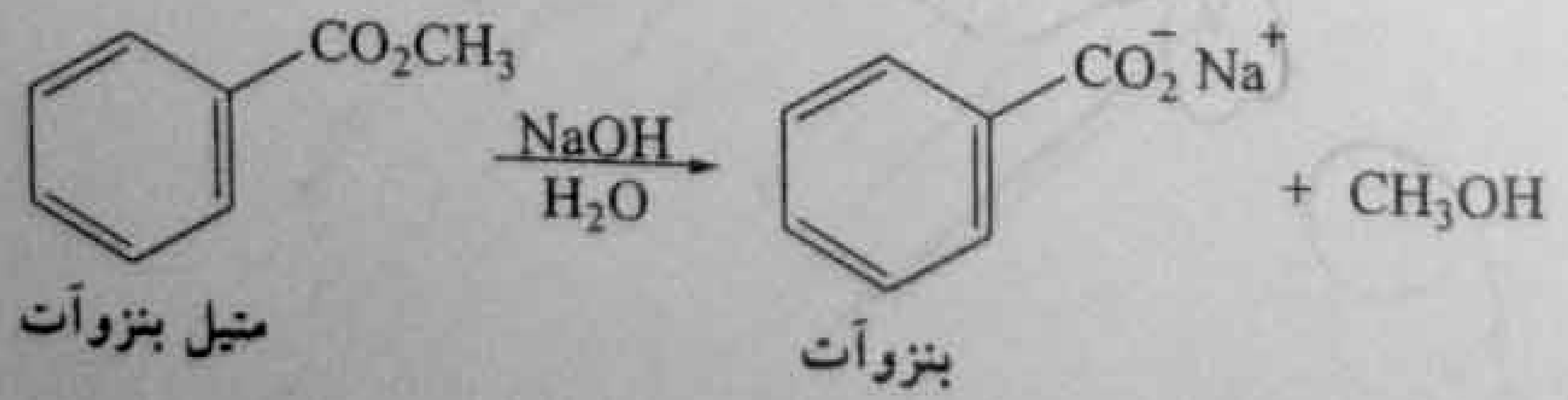


پاسخ:



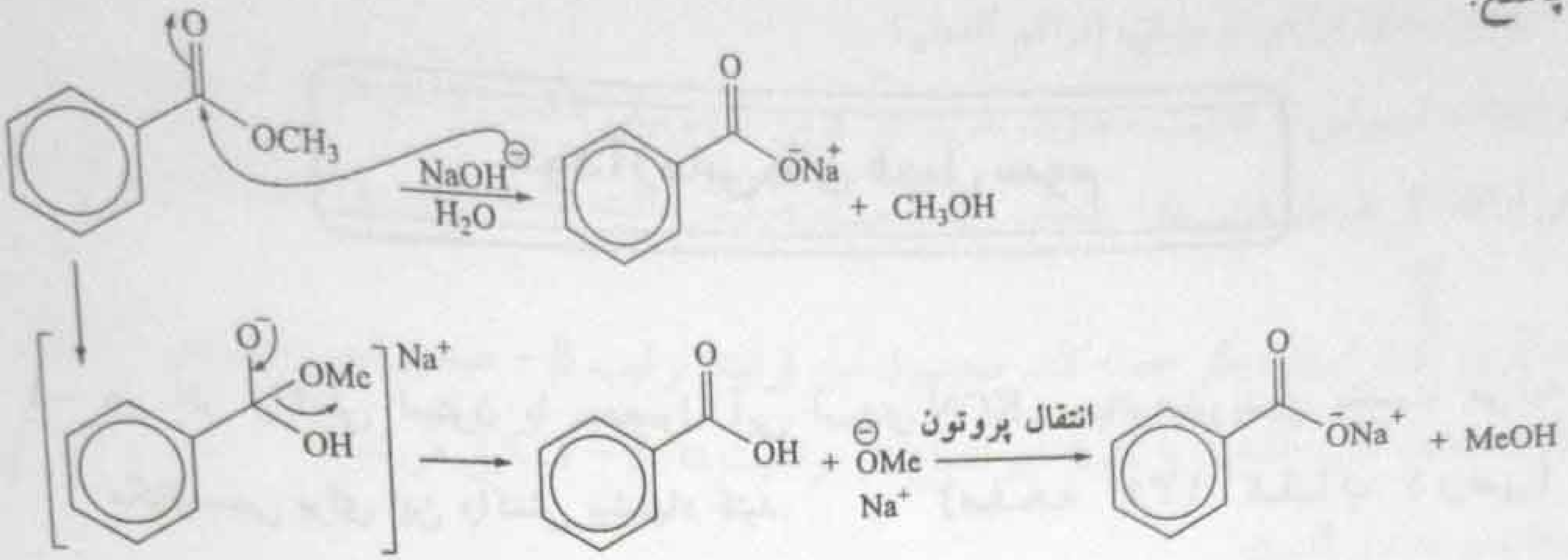
این فرآیند به دلیل آن که بار منفی روی یون سیانید تا حدی پایدار است برگشت‌پذیر می‌باشد. با افزایش تدریجی یک اسید به نمک سیانید، می‌توان در محیط HCN تولید کرده و در نتیجه تعادل را به سمت محصول سوق داد.

۲- در اثر هیدرولیز قلیایی بنزوات، آنیون بنزوات و متیل الکل تشکیل می‌شود. مکانیسم این واکنش را بنویسید. **(صفحه ۱۴۰ کتاب درسی)**



www.jamshimi.ir

پاسخ:



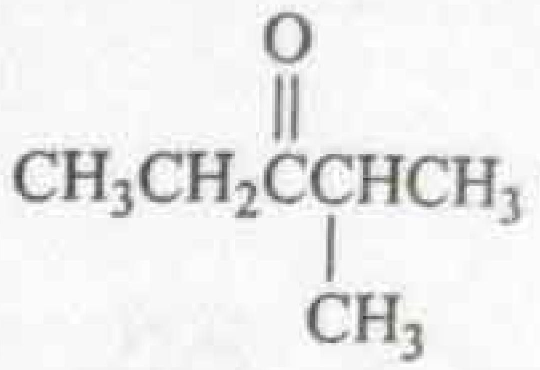
www.jamshimi.ir

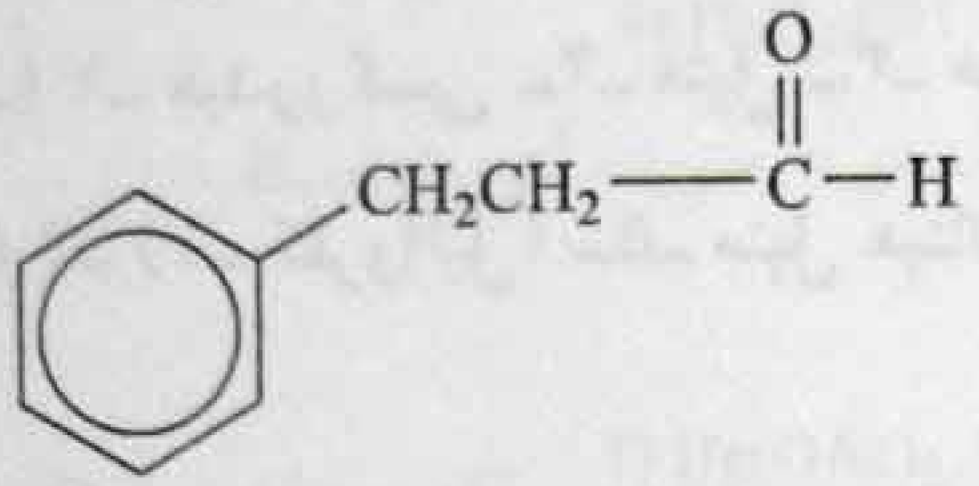
www.jamshimi.ir

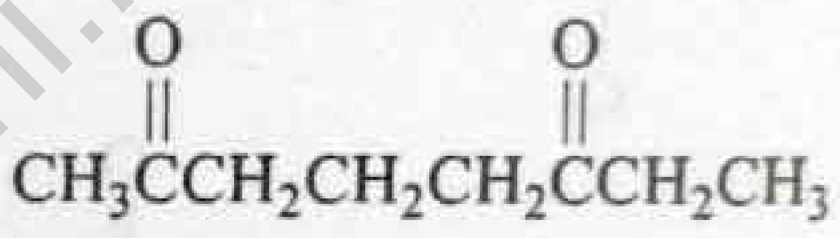
خودآزمایی‌های فصل چهارم

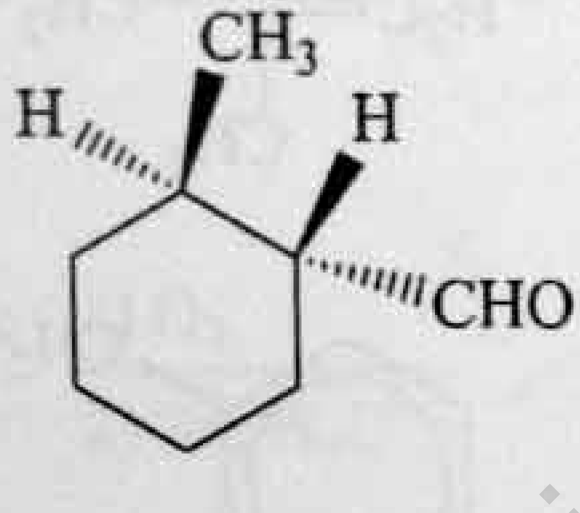
۱- آلدهیدها و کتون‌های زیر را طبق قواعد آیوپاک نامگذاری کنید.

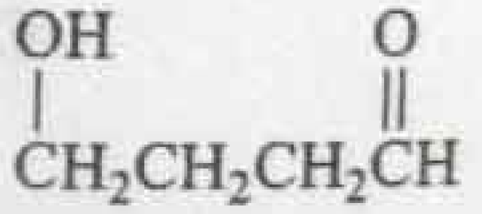
(صفحه ۱۵۳ کتاب درسی)

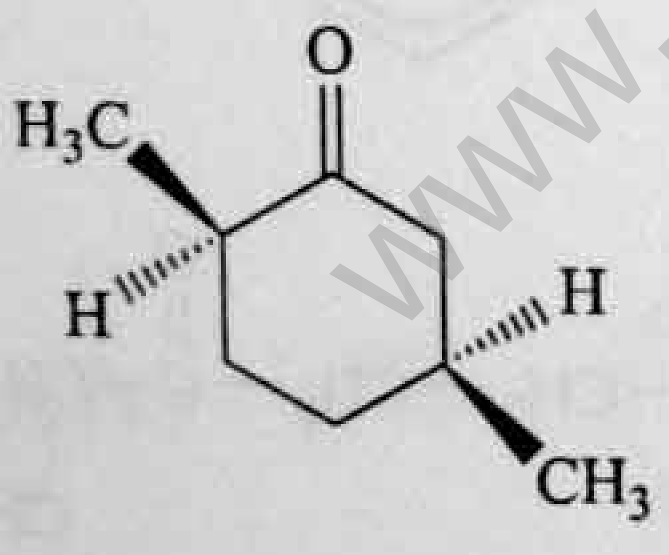
الف) 

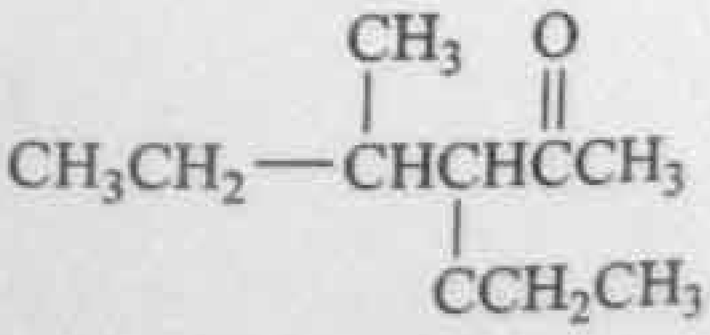
ب) 

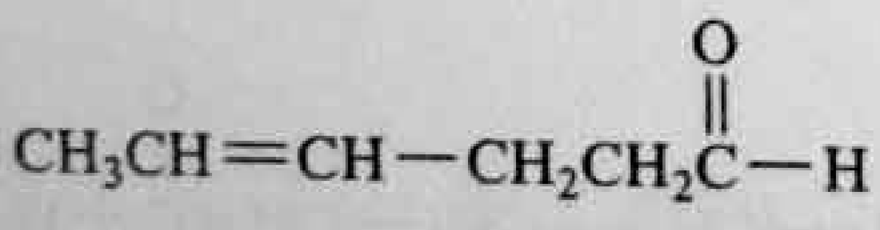
ج) 

د) 

هـ) 

و) 

ز) 

ح) 

www.jamshimi.ir

پاسخ:

الف) ۲- متیل ۳- پنتانون

ب) ۳- فنیل پروپانال

ج) ۲ و ۶- اکتان دی‌آن

د) ترانس -۲- متیل سیکلو هگزان کربالدهید

هـ) ۴- هیدروکسی بوتانال

و) سیس -۲ و ۵- دی‌متیل سیکلو هگزانون

www.jamshimi.ir

۱۶- کدامیک از گزینه‌های زیر در اثر واکنش با بنزالدهید ایمین تشکیل نمی‌دهد. (صفحه ۱۸۹ کتاب درسی)

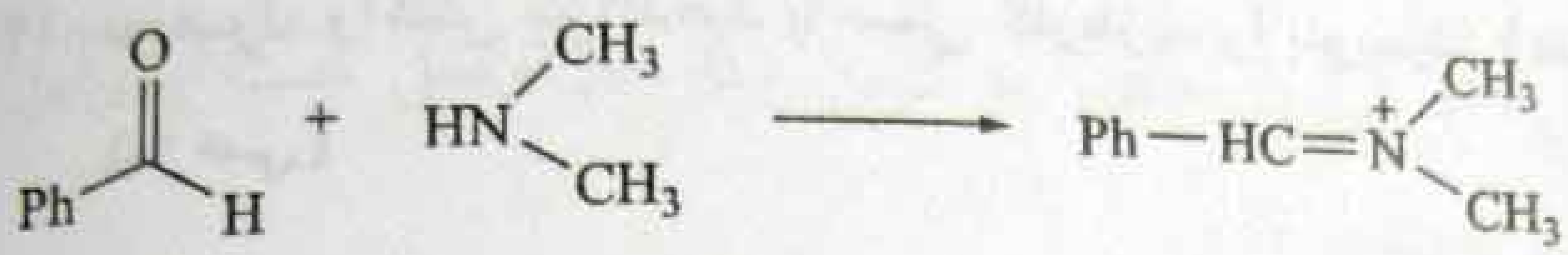
الف) $PhNH_2$

ب) $(CH_3)_2CHNH_2$

ج) $(CH_3)_2NH$

د)

پاسخ:
گزینه ج، برای تشکیل ایمین احتیاج به آمین نوع اول داریم اما دی‌متیل آمین نوع دوم است و نمک ایمنیوم می‌دهد.



۱۷- اکنشگرهای لازم برای تبدیل $CH_3\overset{O^{16}}{\overset{\|}{C}}CH_3$ به $CH_3\overset{O^{18}}{\overset{\|}{C}}CH_3$ را بنویسید.

(صفحه ۱۸۹ کتاب درسی)

پاسخ:

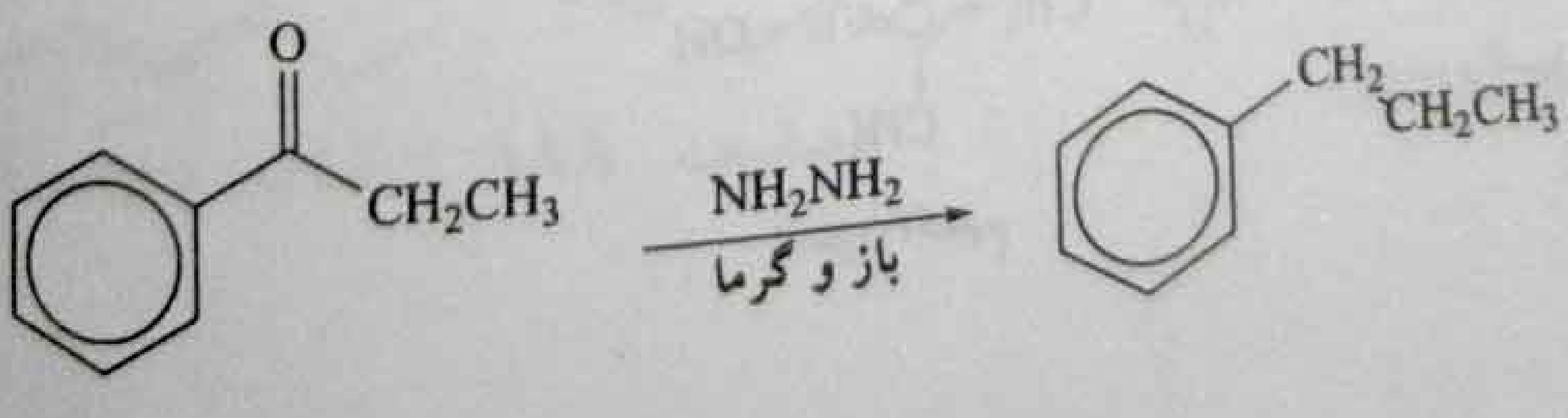
$$CH_3\overset{O^{16}}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[H_2O^{18}]{HCl} CH_3\overset{O^{18}}{\overset{\|}{C}}CH_3 + H_2O^{16}$$

۱۸- محصول نهایی واکنش را بنویسید. (صفحه ۱۹۰ کتاب درسی)

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow{SOCl_2} \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} \xrightarrow[\text{باز و گرما}]{NH_2NH_2} ?$$

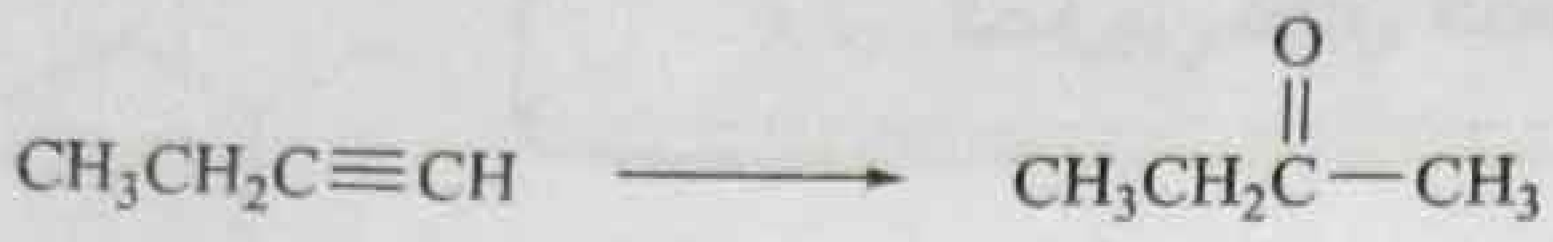
پاسخ:

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6}$$



www.jamshimi.ir

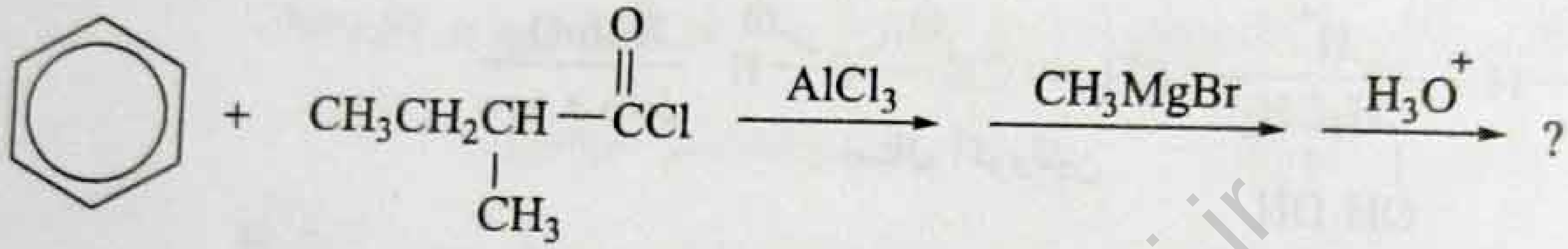
۱۹- واکنشگرهای لازم برای تبدیل زیر را بنویسید. **(صفحه ۱۹۰ کتاب درسي)**



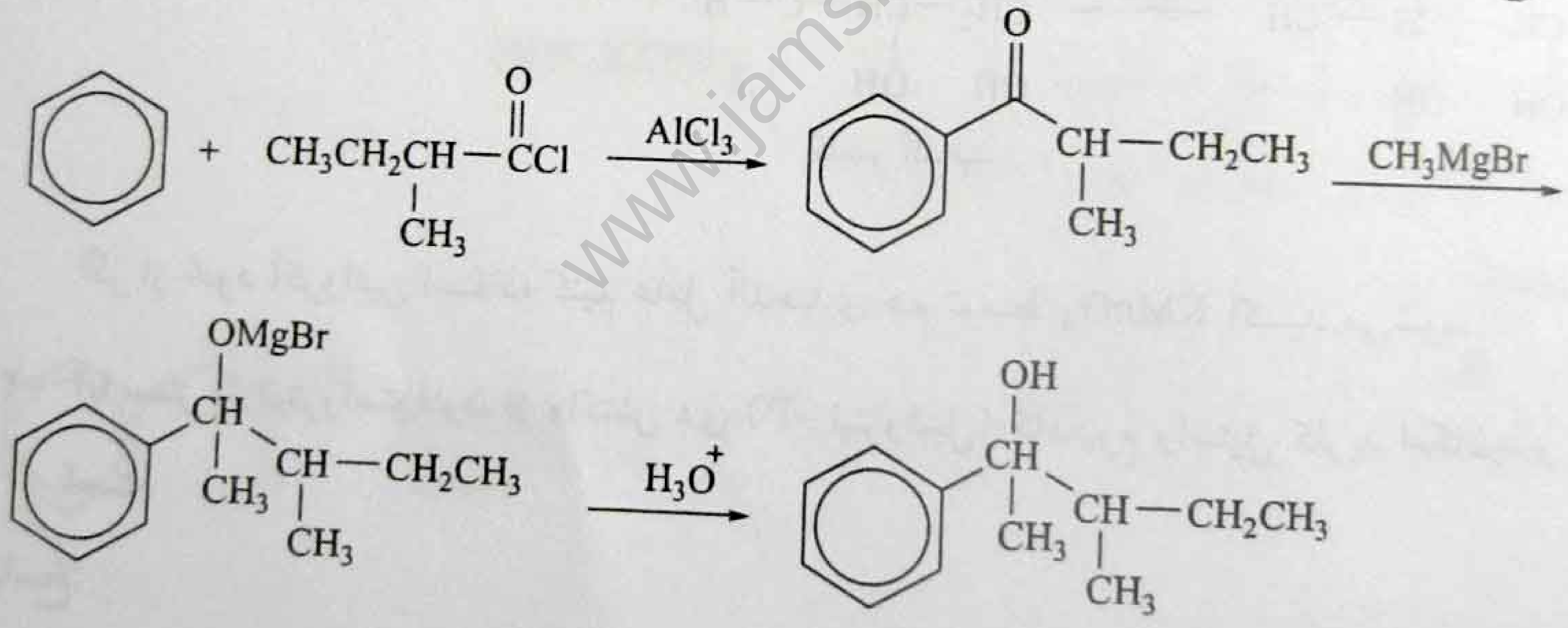
پاسخ:

واکنش آب‌دهی آلکین‌ها است و همان‌طور که در محصول مشخص است H_2O به صورت مارکونیکف اضافه شده‌است. پس از واکنشگرهای $HgSO_4, H_2SO_4, H_2O$ استفاده می‌شود.

۲۰- محصول نهایی واکنش را بنویسید. **(صفحه ۱۹۰ کتاب درسي)**



پاسخ:



www.jamshimi.ir

ز) ۴- متیل -۳- پروپیل -۲- هگزانون   ح) ۴- هگزنال

۲- فرمول ساختمانی هر یک از ترکیبات زیر را رسم کنید. (صفحه ۱۵۳ کتاب درسی)

الف) ۳- متیل -۳- بوتن آل

ب) ۴- کلرو -۲- پنتانون

ج) فنیل استالدهید

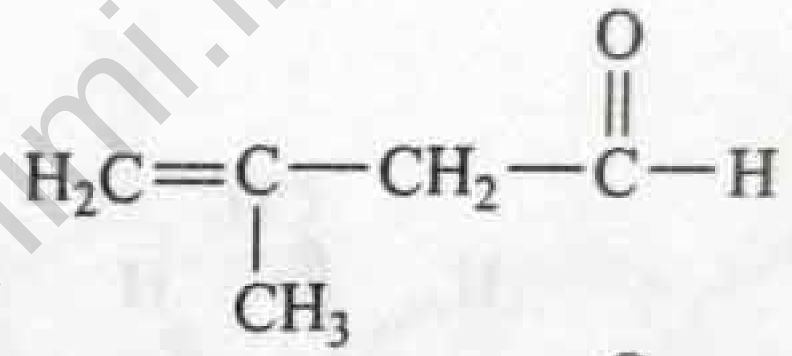
د) سیس -۳- ترشیو بوتیل سیکلو هگزان کربالدهید

هـ) ۱- هیدروکسی -۲- متیل -۳- هگزانون

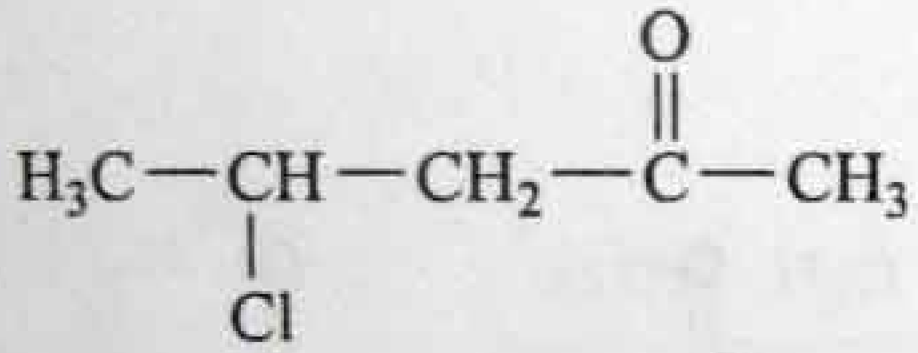
و) ۲- (۱- کلرواتیل) -۵- متیل هپتانال

پاسخ:

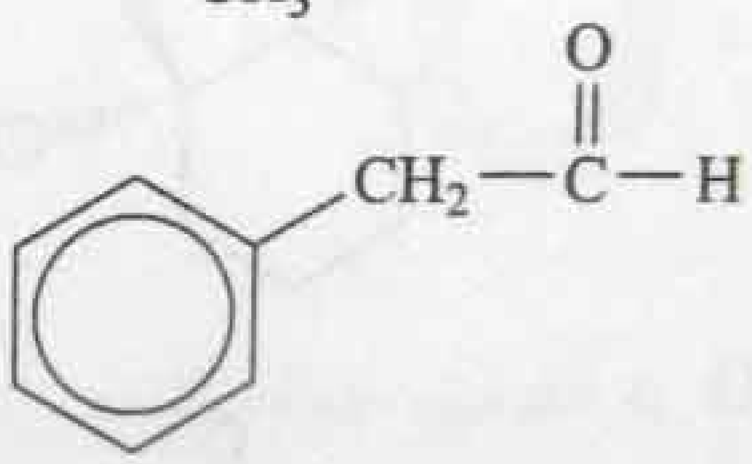
الف)



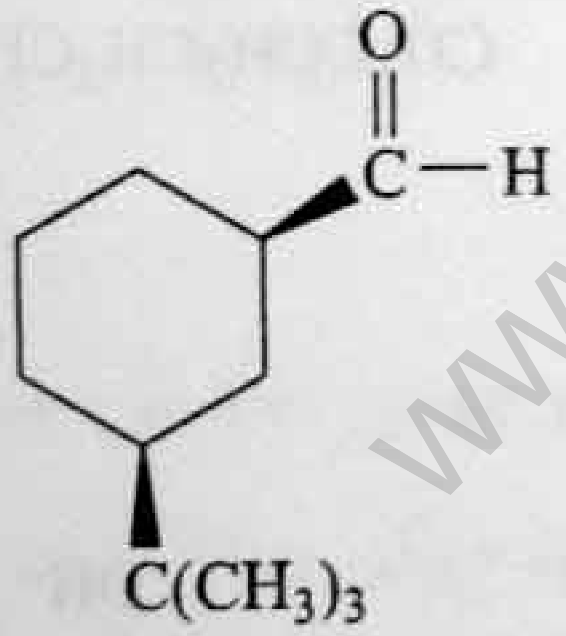
ب)



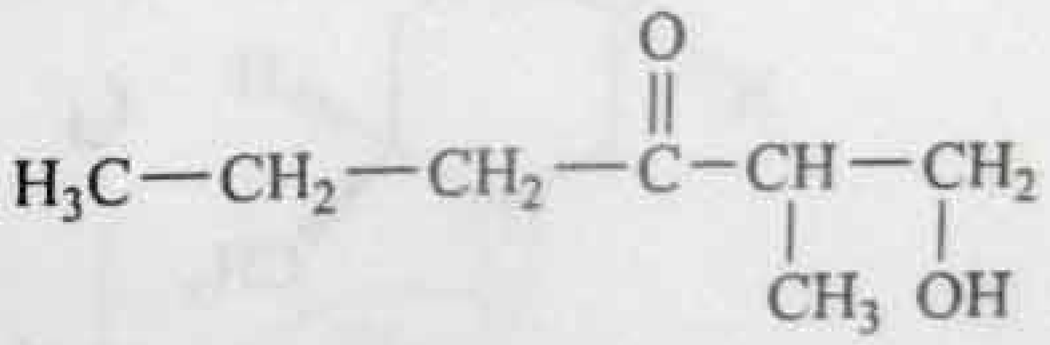
ج)



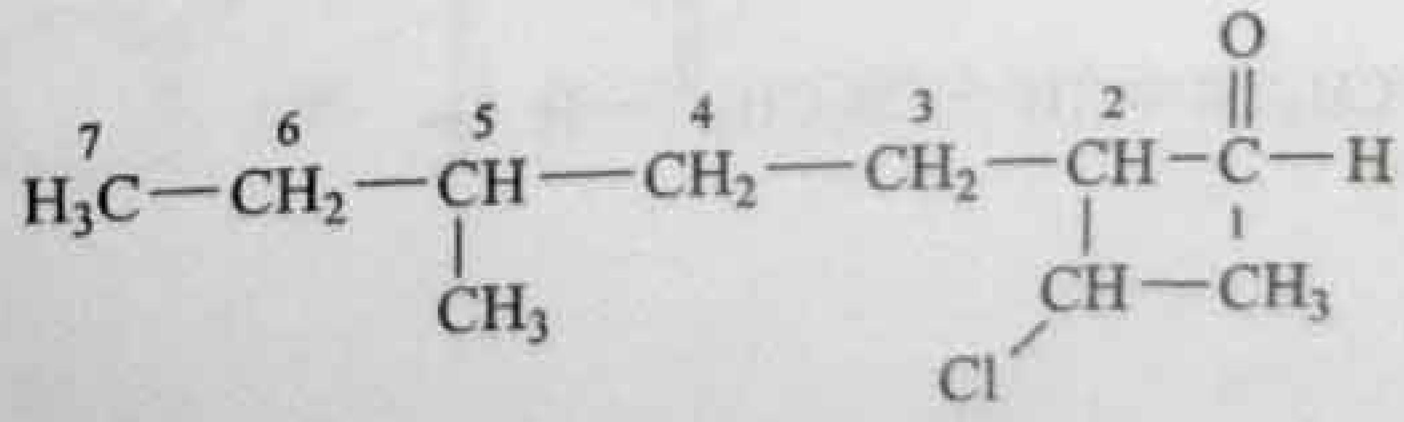
د)



هـ)



و)



www.jamshimi.ir

۳- هر یک از واکنش‌های زیر چگونه انجام می‌شود؟ امکان دارد بعضی از واکنش‌ها در بیش از یک مرحله انجام شود. (صفحه ۱۵۳ کتاب درسی)

www.jamshimi.ir

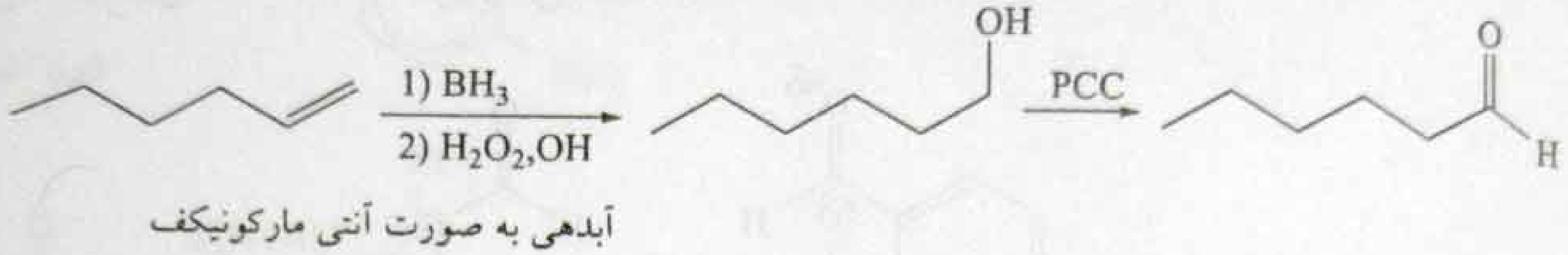
الف) هگزانال → ۱- هگزن　　　ب) ۲- هگزانون → ۱- هگزن

ج) پنتانال → ۱- هگزن　　　د) استوفنون → بنزن

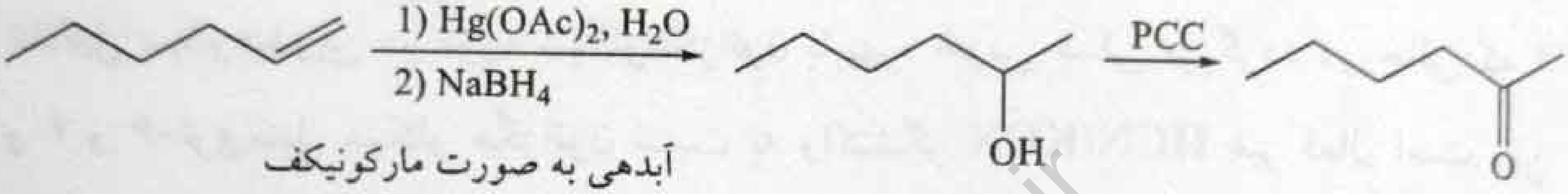
هـ) بنزالدهید → بنزن　　　و) بنزالدهید → برموبنزن

پاسخ:

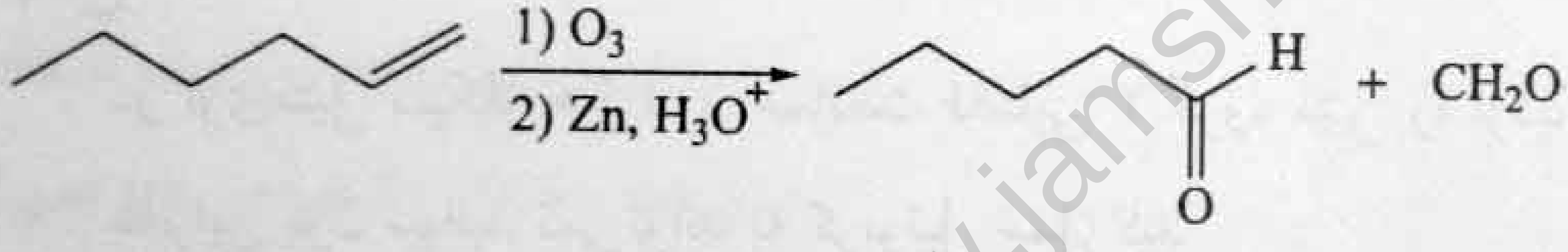
الف)



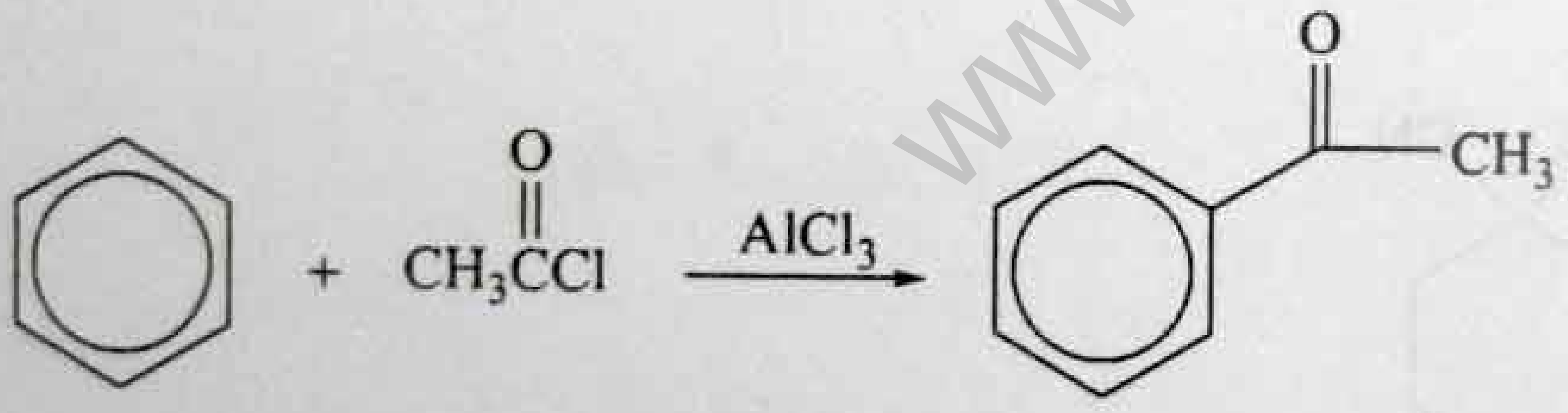
ب)



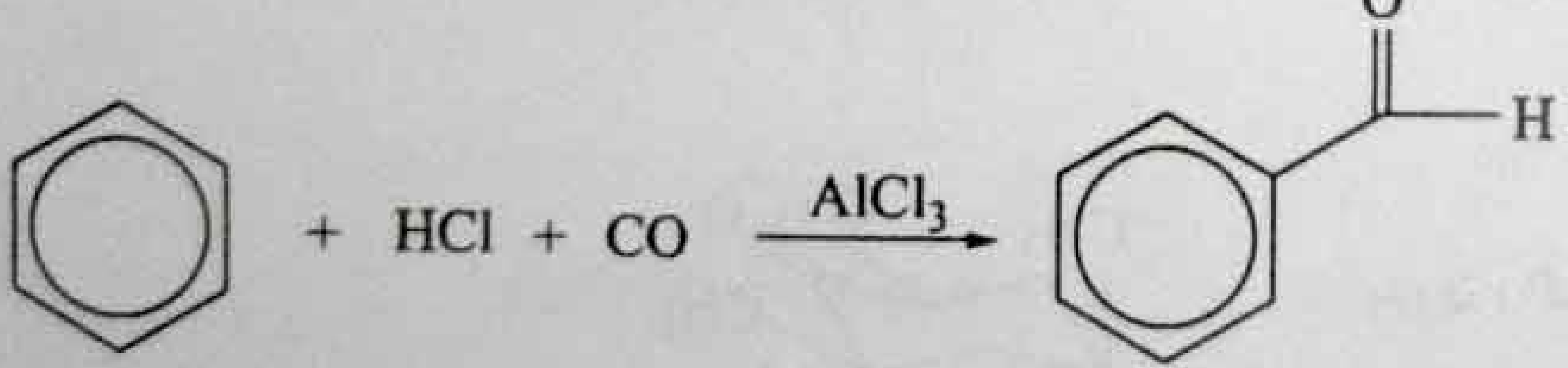
ج)



د)

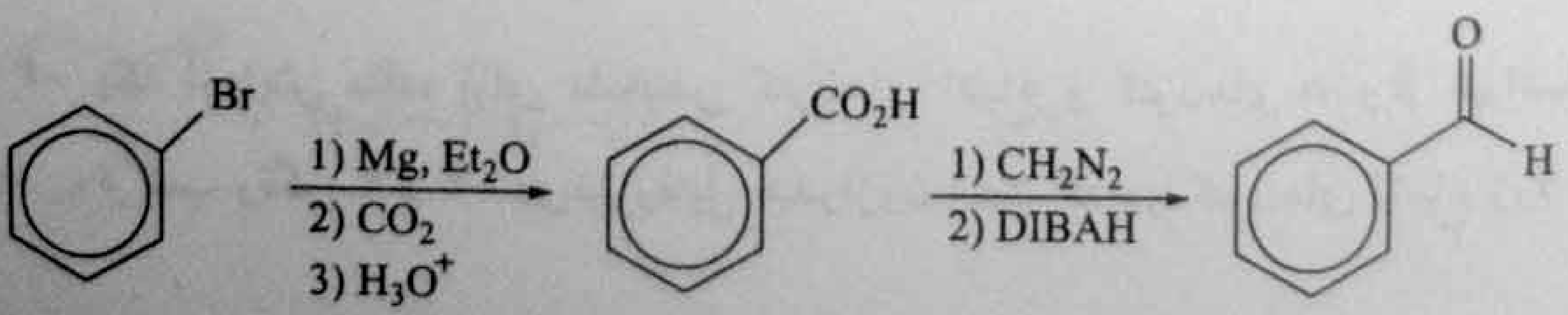


هـ)



واکنش گاترمن - کخ

و)



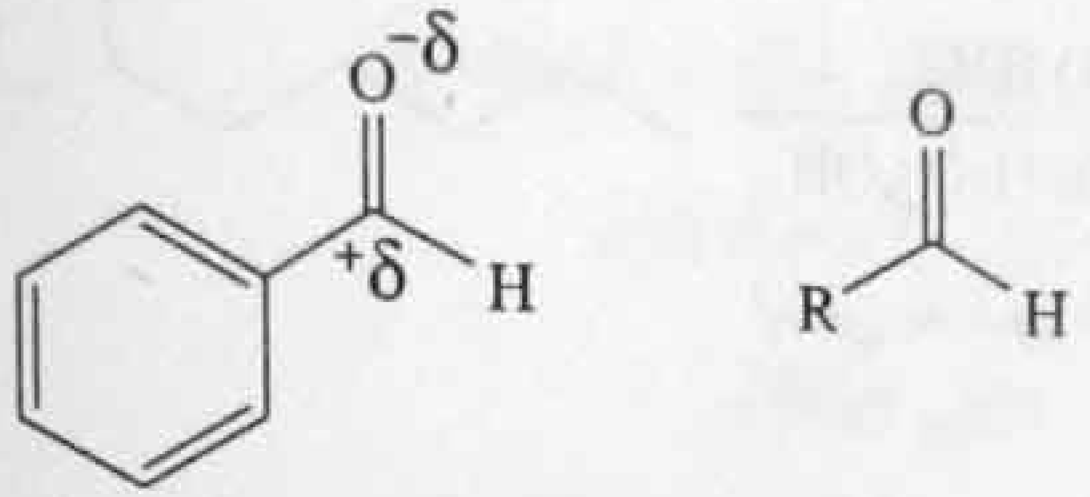
www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

۴- آیا انتظار می‌رود آلدهیدهای آروماتیکی نظیر بنزالدهید در مقایسه با آلدهیدهای آلیفاتیک در واکنش‌های افزایش هسته دوستی فعالیت بیشتری داشته باشند: توضیح دهید. (صفحه ۱۶۷ کتاب درسي)

پاسخ:

بنزالدهید فعالیت بیشتری دارد. زیرا قطبیت کربن کربونیل آن بیشتر است به دلیل اثر القایی حلقه فنیل که کشنده الکترون می‌باشد.

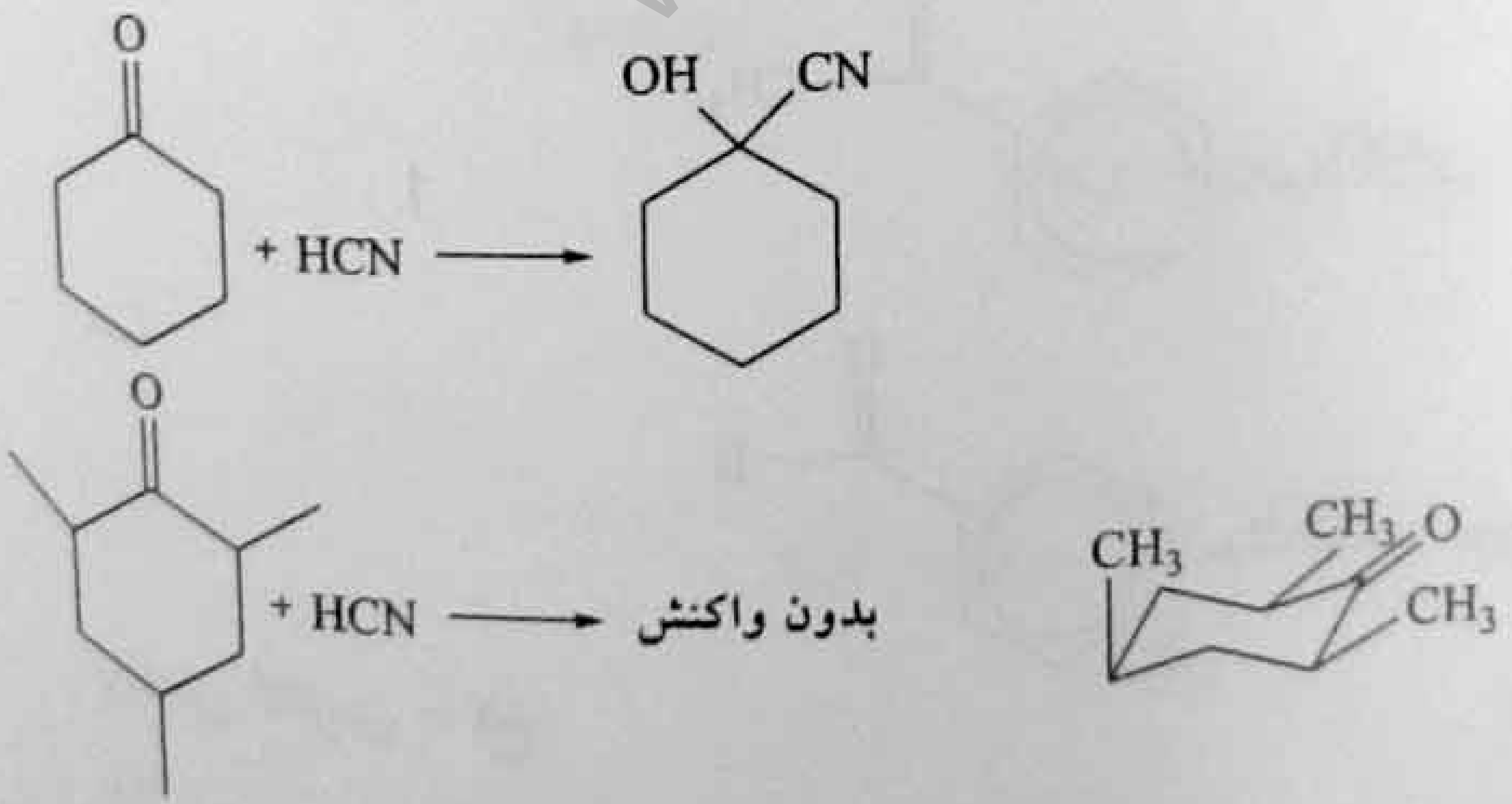


۵- تشکیل سیانوهیدرین در مورد سیکلوهگزانون با بهره خوبی عملی می‌گردد در حالی که ۲ و ۴ و ۶-تری‌متیل سیکلو هگزانون نسبت به واکنشگر **HCN/KCN** غیر فعال است. این مشاهدات را چگونه توجیه می‌کنید؟ (صفحه ۱۶۹ کتاب درسي)

www.jamshimi.ir

پاسخ:

در تری‌متیل سیکلو هگزانون ممانعت فضایی ۲ گروه متیل را نزدیک عامل کربونیل داریم بنابراین یون سیانید نمی‌تواند به کربونیل عمل کند.



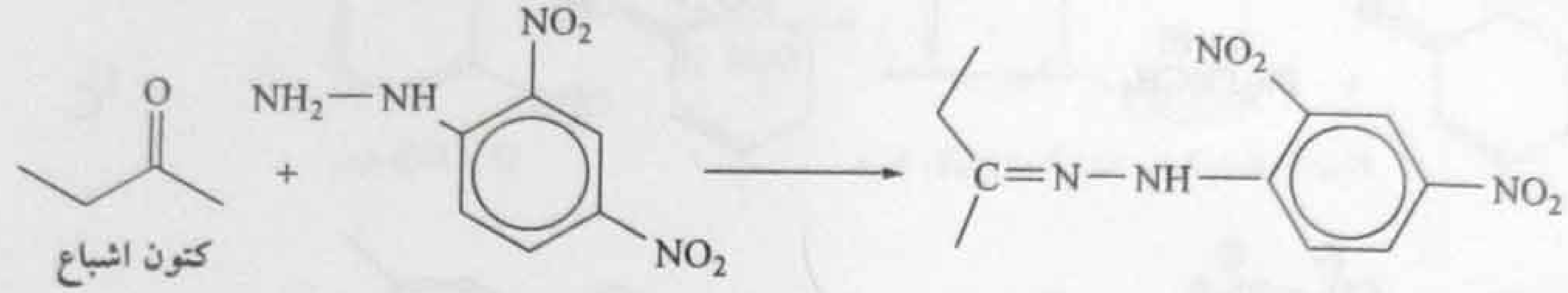
۶- یک آزمایش ساده برای تشخیص کتون‌های اشباع و کتون‌های α و β غیراشباع، تشکیل ترکیب رنگی ۲ و ۴- دی‌نیتروفنیل هیدرازون است که در کتون‌های اشباع زرد رنگ و در

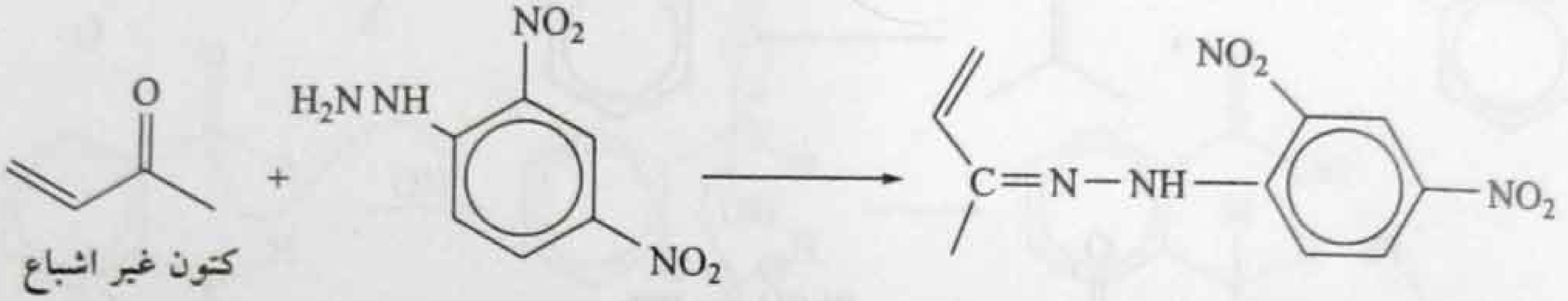
www.jamshimi.ir

کتون‌های غیر اشباع رنگ نارنجی متمایل به قرمز می‌دهند. علت آن را توضیح دهید.

(صفحه ۱۷۴ کتاب درسی)

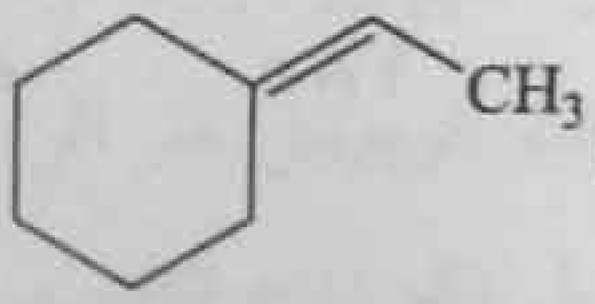
پاسخ:



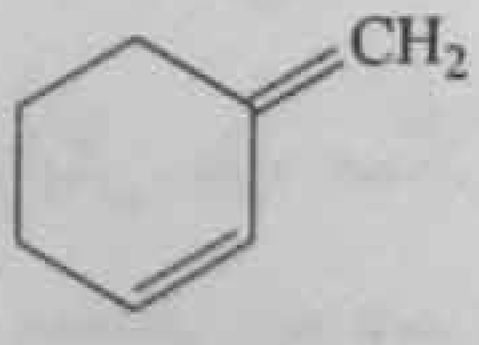


هرچه تعداد پیوندهای دوگانه مزدوج بیشتر شود، جذب ماورابنفش به طرف طول موج‌های بلندتر یعنی به سمت رنگ‌های قرمز می‌رود.

۷– برای هر یک از ترکیبات زیر از کدام ترکیبات کربونیل دار و ایلید فسفر می‌توان استفاده کرد؟ (صفحه ۱۸۵ کتاب درسي)

الف) 

ب) ۲- متیل -۲- هگزن

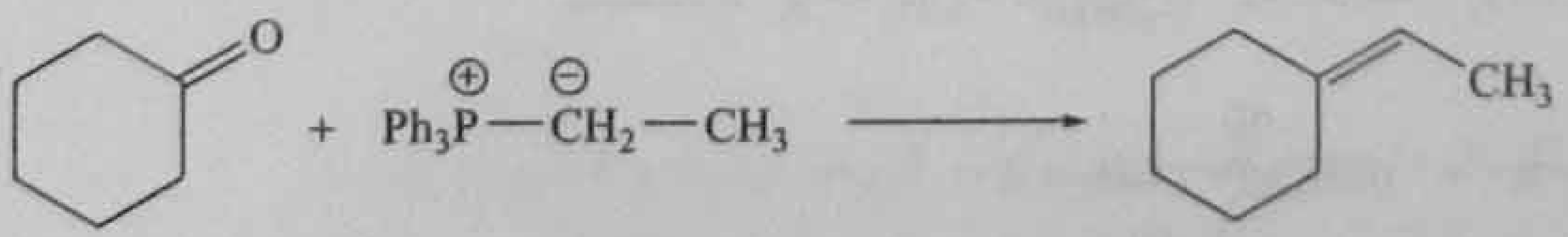
ج) 

د) $C_6H_5CH=C(CH_3)_2$

هـ) استیلبن (۱ و ۲ـ دی‌فنیل اتیلن)

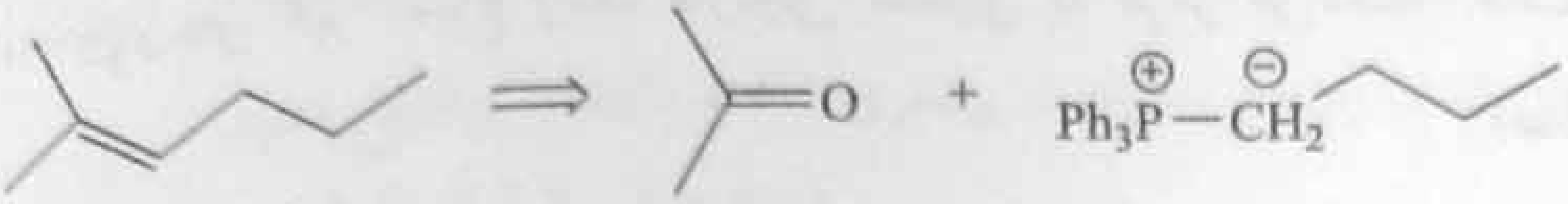
و) $C_6H_5CH=CHC_6H_5$

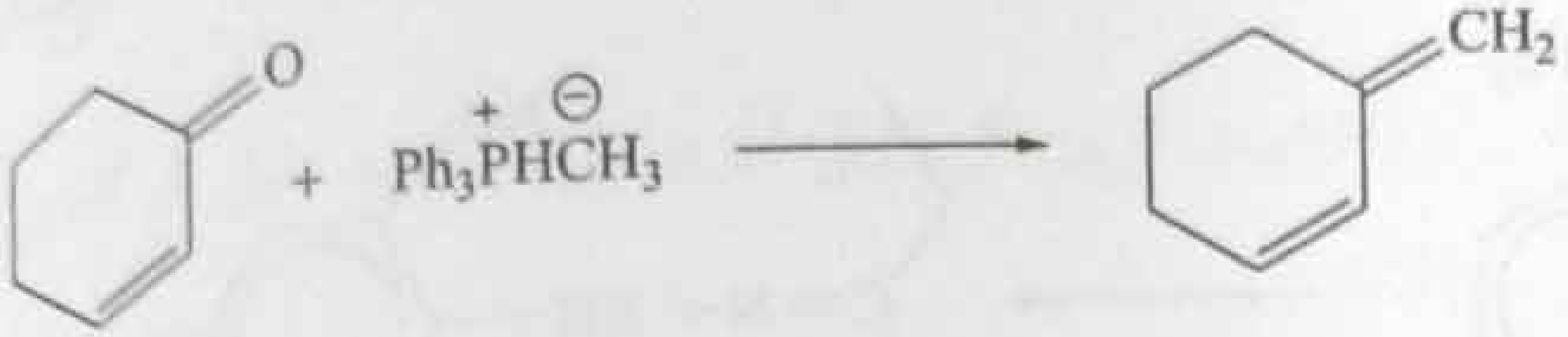
پاسخ:

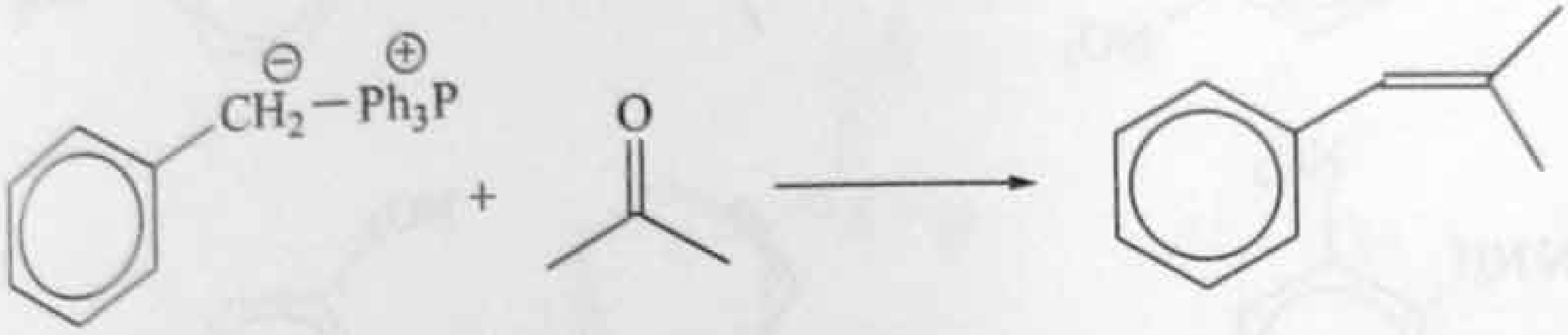
الف) 

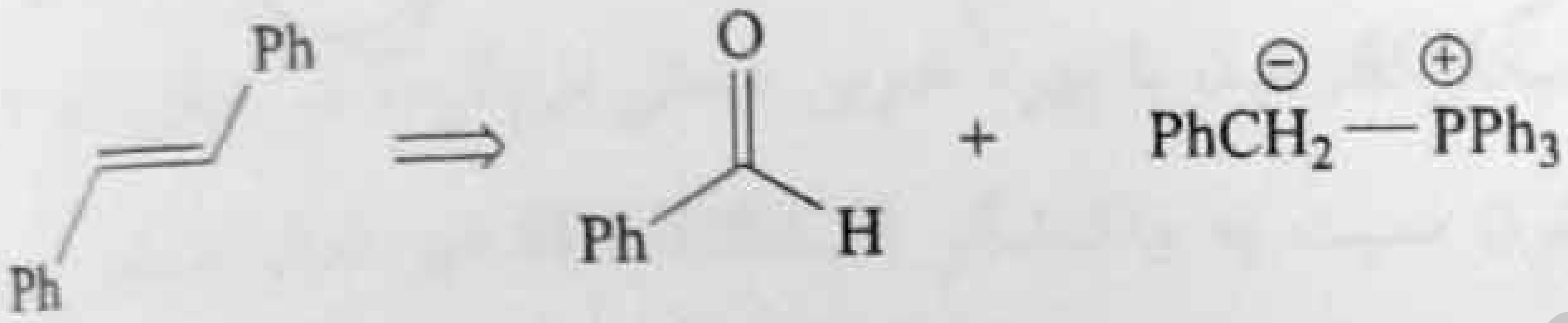
www.jamshimi.ir

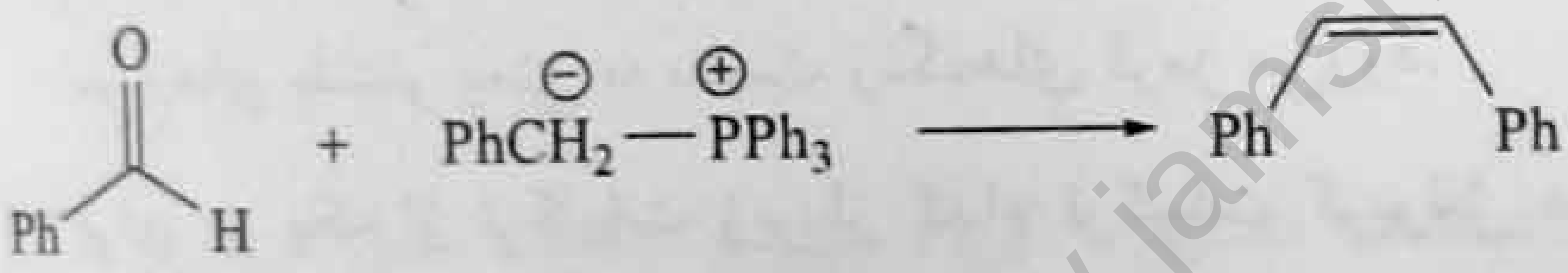
www.jamshimi.ir

ب) 

ج) 

د) 

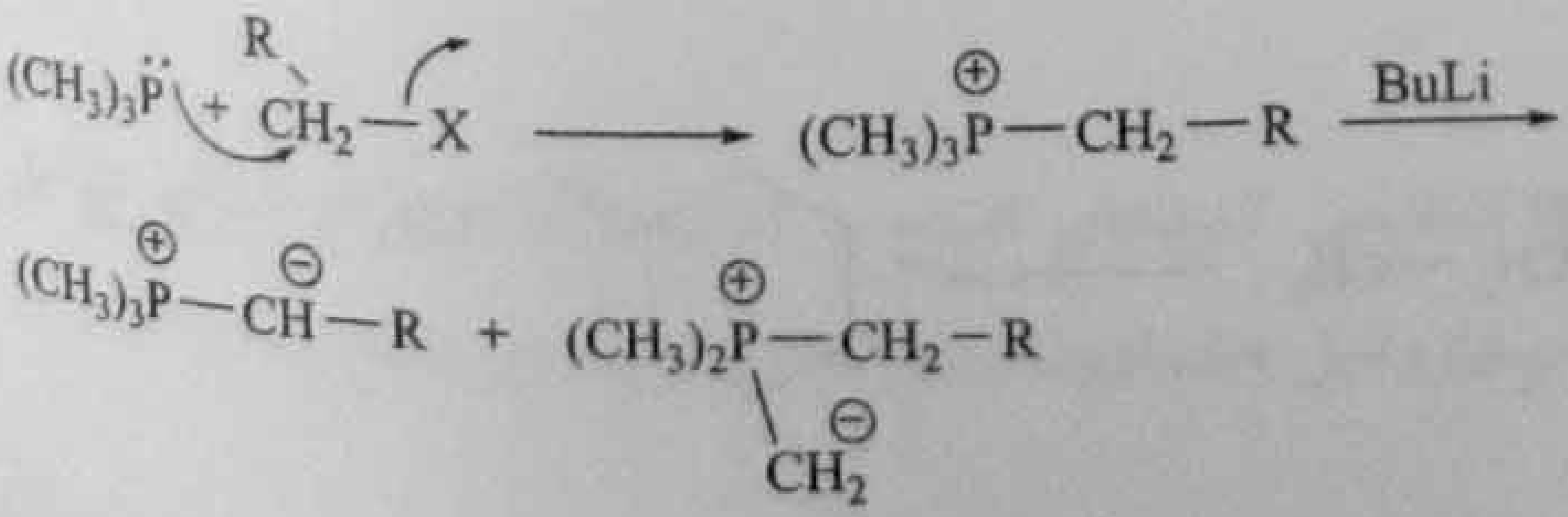
هـ) 

و) 

۸- اگر برای تهیه واکنشگرهای ویتیگ به جای تری‌فنیل فسفین از تری‌متیل فسفین استفاده شود چه خواهد شد و چه مشکلی پیش خواهد آمد؟(صفحه ۱۸۵ کتاب درسی)

پاسخ:

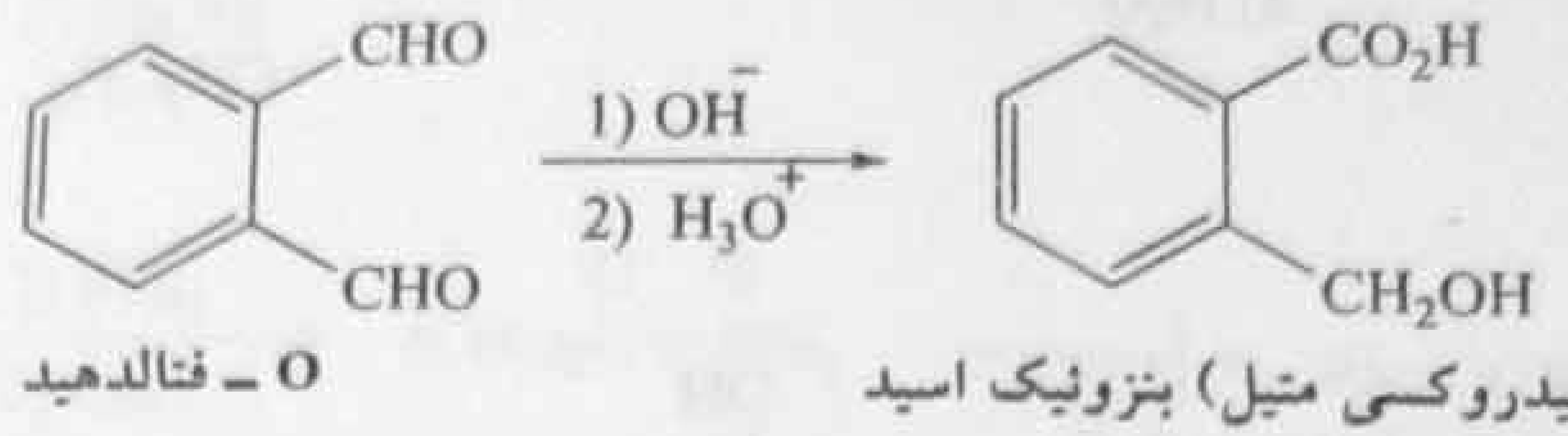
تری متیل فسفین هیدروژن اسیدی دارد و در مرحله افزایش باز، ممکن است یک هیدروژن استخلاف متیل کنده شود و در نتیجه محصولات مختلفی به دست می‌آید. اما تری فنیل فسفین هیدروژن اسیدی ندارد.



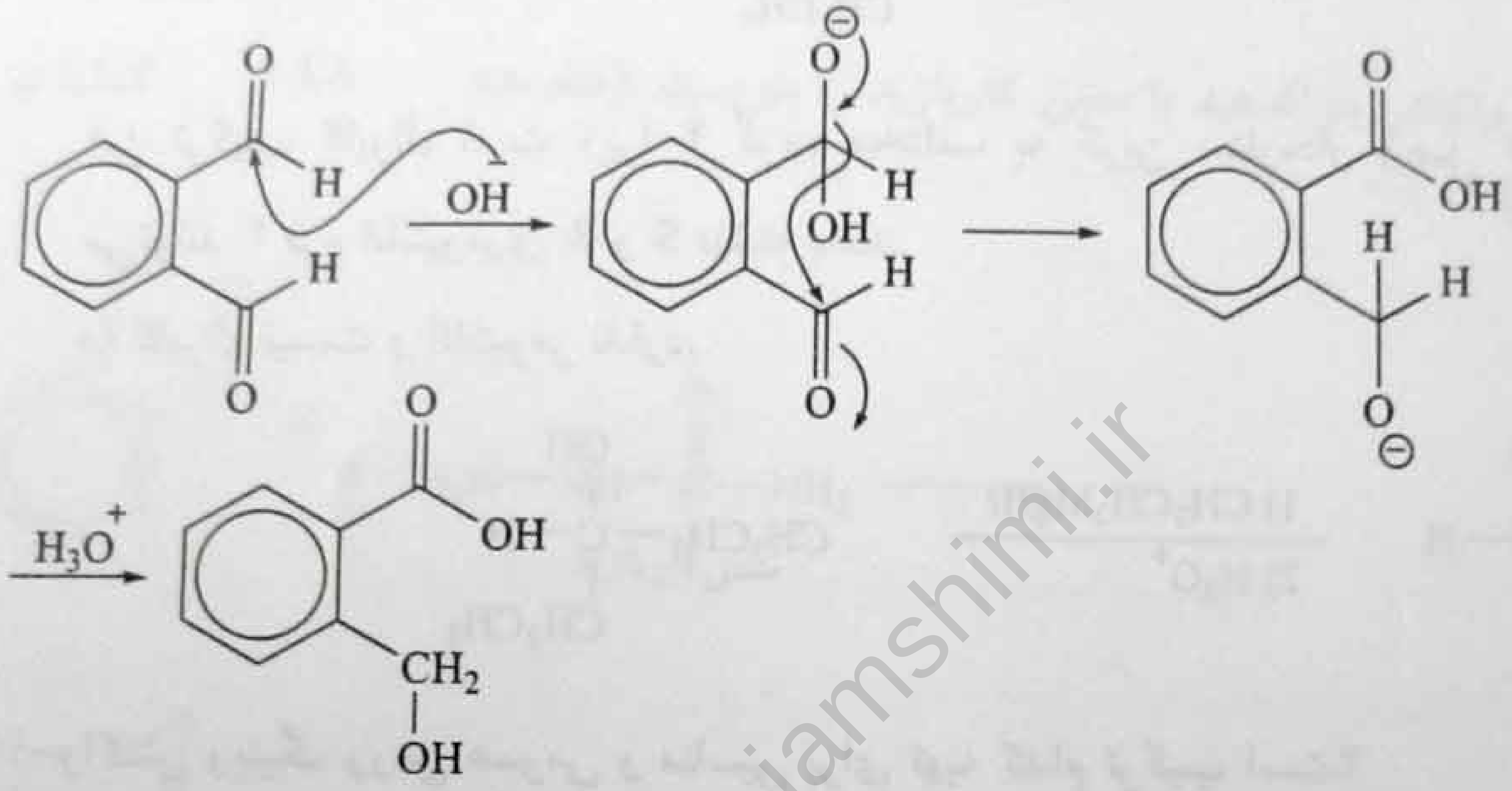
www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

۹- در اثر واکنش اورتوفتالدهید با باز، اورتو(هیدروکسی متیل) بنزوئیک اسید حاصل می‌شود مکانیسمی برای این واکنش بنویسید. **(صفحه ۱۸۷ کتاب درسي)**



پاسخ:



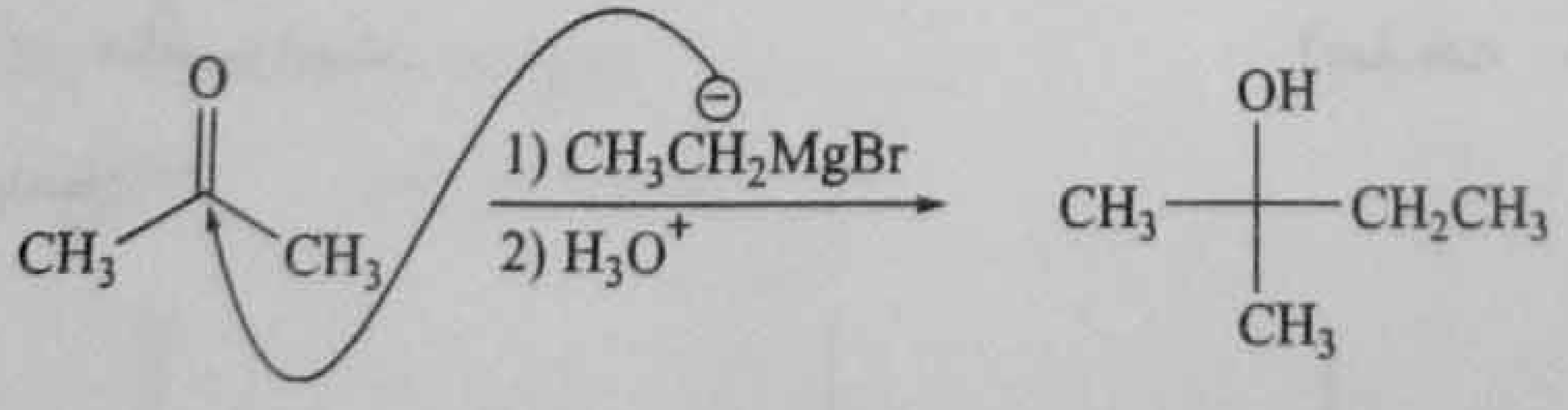
واکنش کانیزارو درون مولکولی انجام می‌شود.

۱۰-ترکیبات کربونیل در اثر واکنش با اتیل منیزیم برمید الکل می‌دهد. الکل کدام ترکیب کربونیل یک زوج انانتیومر می‌دهد. **(صفحه ۱۸۸ کتاب درسي)**

الف) استون ب) بوتان ج) استالدهید د) پروپانال

پاسخ:

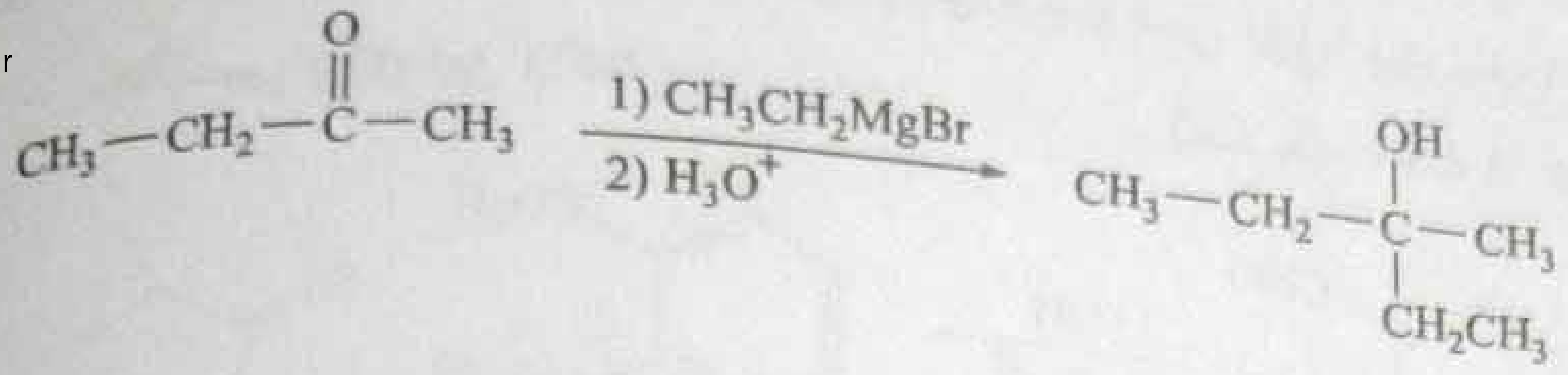
الف)



۲ گروه متیل یکسان دارد بنابراین این ترکیب کایرال نیست و انانتیومر ندارد.

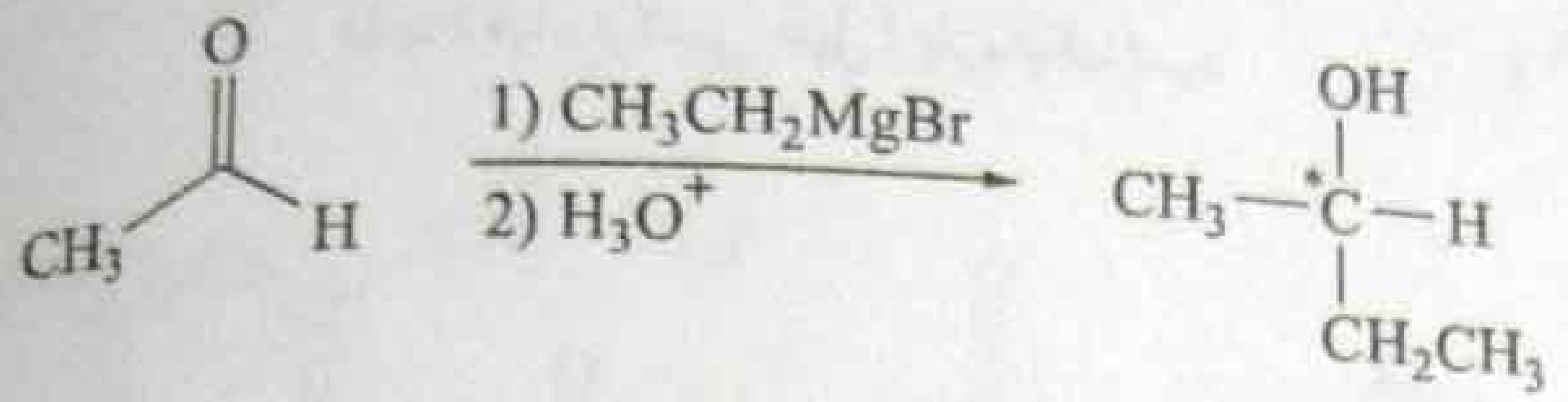
www.jamshimi.ir

ب)



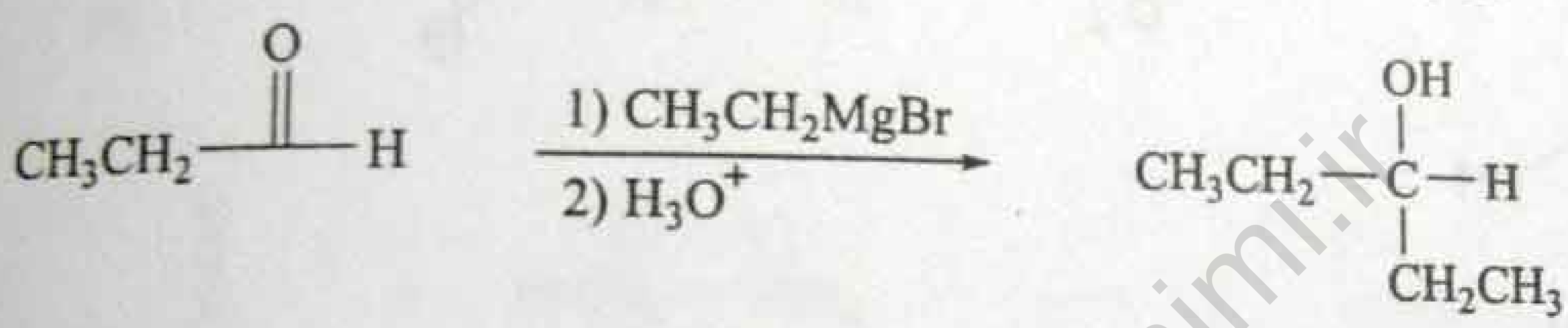
انانتیومر ندارد.

ج)



این ترکیب کایرال است زیرا ۴ گروه مختلف به کربن ستاره‌دار وصل است بنابراین می‌تواند ۲ فرم انانتیومری R و S داشته باشد.

د) کایرال نیست و انانتیومر ندارد.



www.jamshimi.ir

۱۱-واکنش ویتیگ روش عمومی و مناسبی برای تهیه کدام ترکیب است؟

(صفحه ۱۸۸ کتاب درسي)

الف) کتون‌های α و β- اشباع نشده **ب) آلکن‌ها**

ج) β- هیدروکسی استرها **د) کتون‌های حلقه‌ای**

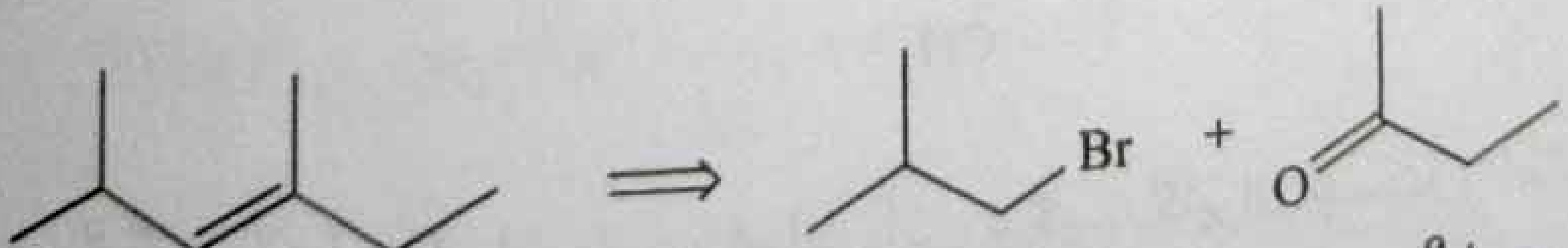
پاسخ:

گزینه ب

۱۲- کدام ترکیبات به عنوان مواد اولیه برای تهیه ۲ و ۴- دی‌متیل -۳- هگزان از روش ویتیگ مناسب است.

(صفحه ۱۸۸ کتاب درسي)

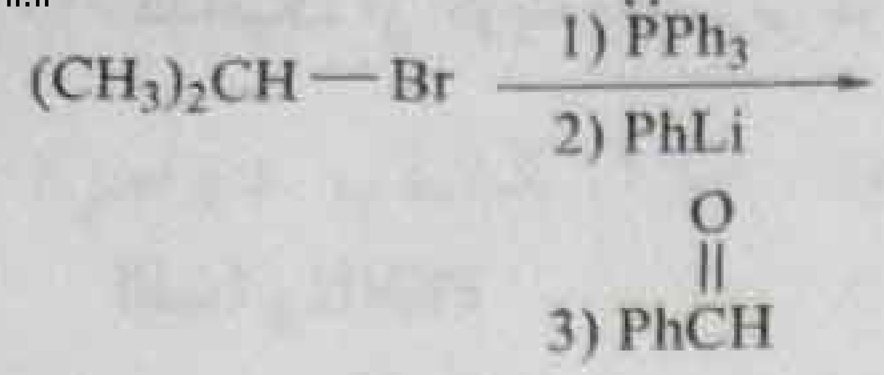
پاسخ:



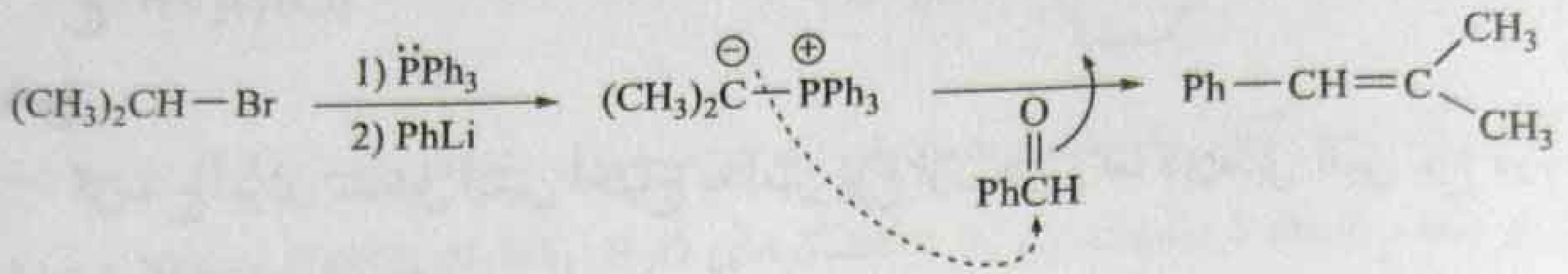
۱۳- محصول واکنش را بنویسید؟

(صفحه ۱۸۸ کتاب درسي)

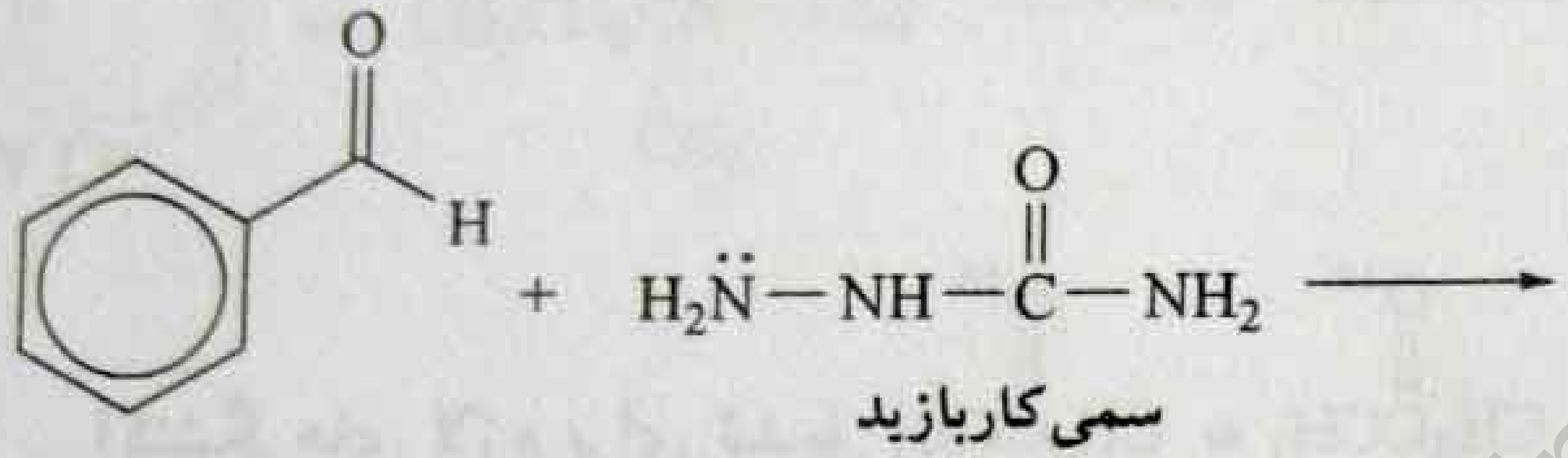
www.jamshimi.ir



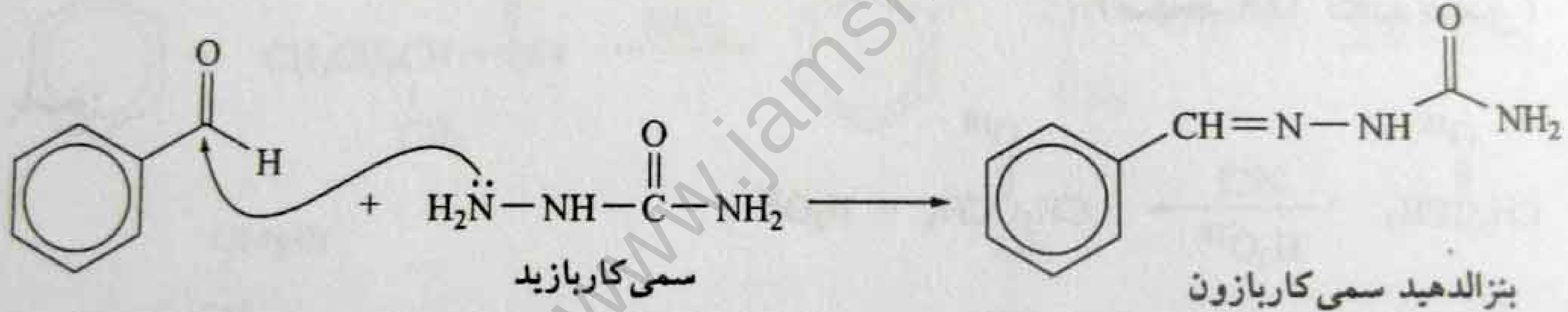
پاسخ:



۱۴-محصول واکنش بنزآلدهید با سمی کاربازید را بنویسید. (صفحه ۱۸۸ کتاب درسي)

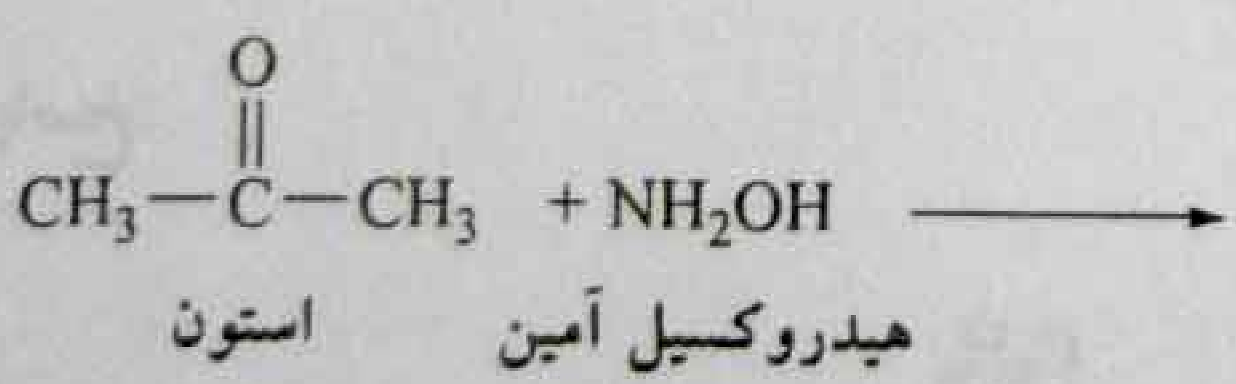


پاسخ:

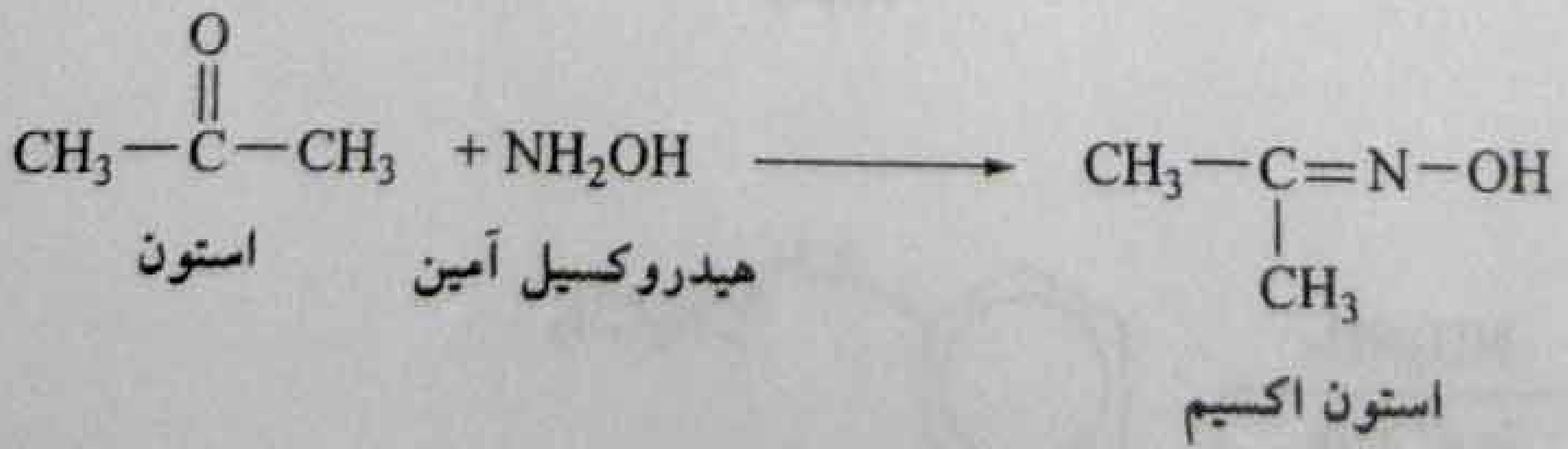


www.jamshimi.ir

۱۵- محصول واکنش استون و هیدروکسیل آمین چیست؟ (صفحه ۱۸۹ کتاب درسي)



پاسخ:

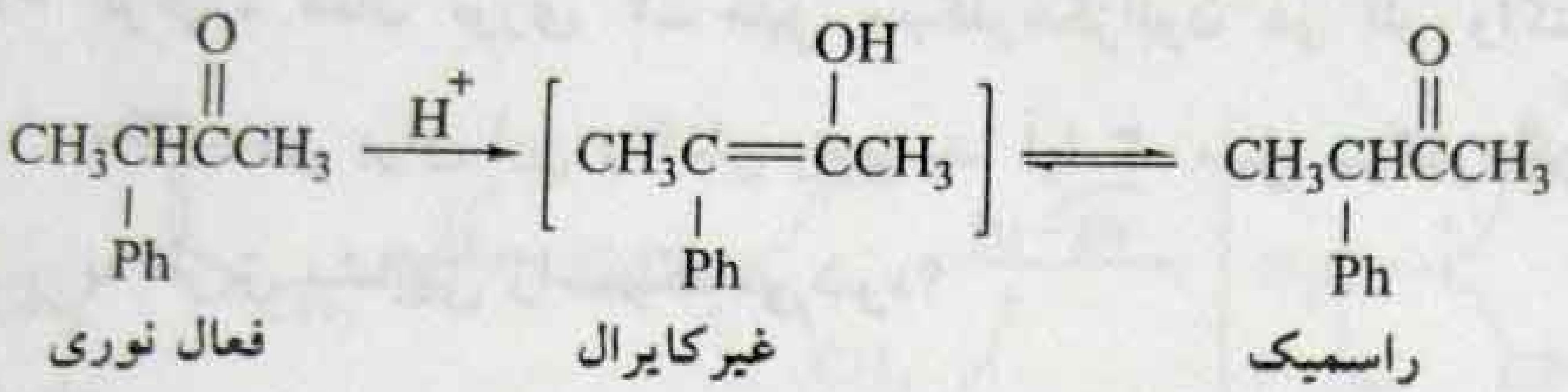


www.jamshimi.ir

خودآزمایی‌های فصل پنجم

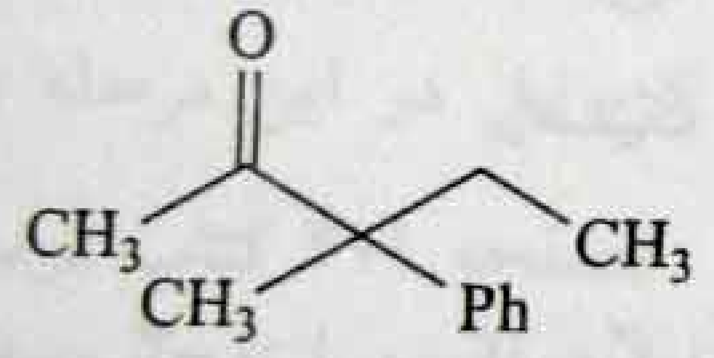
۱- کتون فعال نوری ۳ـ فنیل ـ۲ـ بوتانون در اثر واکنش با اسید به مخلوط راسمیک تبدیل می‌شود. این واقعیت را چگونه توجیه می‌کنید؟ (صفحه ۲۰۵ کتاب درسی)

پاسخ:



۲- با توجه به پاسخ خودآزمایی یک آیا کتون فعال نوری ۳ـ متیل ـ۳ـ فنیل ـ۲ـ پنتانون نیز در اثر واکنش با اسید راسمیک می‌شود؟ توضیح دهید. (صفحه ۲۰۵ کتاب درسی)

پاسخ:



خیر، مرکز کایرال پروتون قابل انولیزه شدن ندارد.

۳- پروتون‌های اسیدی هر یک از مولکول‌های زیر را مشخص کنید.

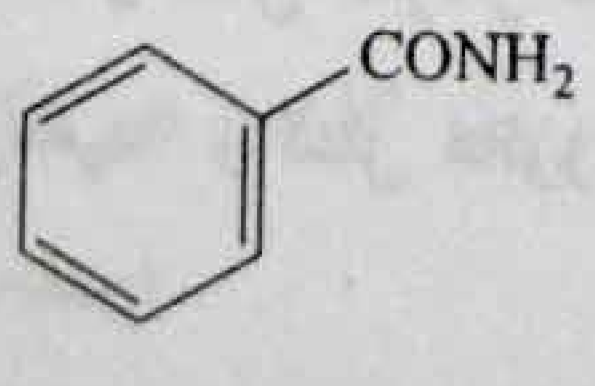
(صفحه ۲۰۸ کتاب درسی)

الف) CH_3CH_2CHO

ب) $(CH_3)_3COCH_3$

ج) CH_3COOH

د)



هـ) $CH_3CH_2CH_2CN$

و) $CH_3CON(CH_3)_2$

www.jamshimi.ir

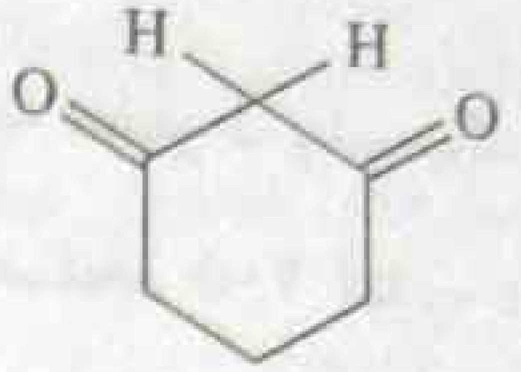
www.jamshimi.ir

پاسخ:

الف) $CH_3\underline{CH}_2CHO$ ب) $(CH_3)_3CO\underline{CH}_3$

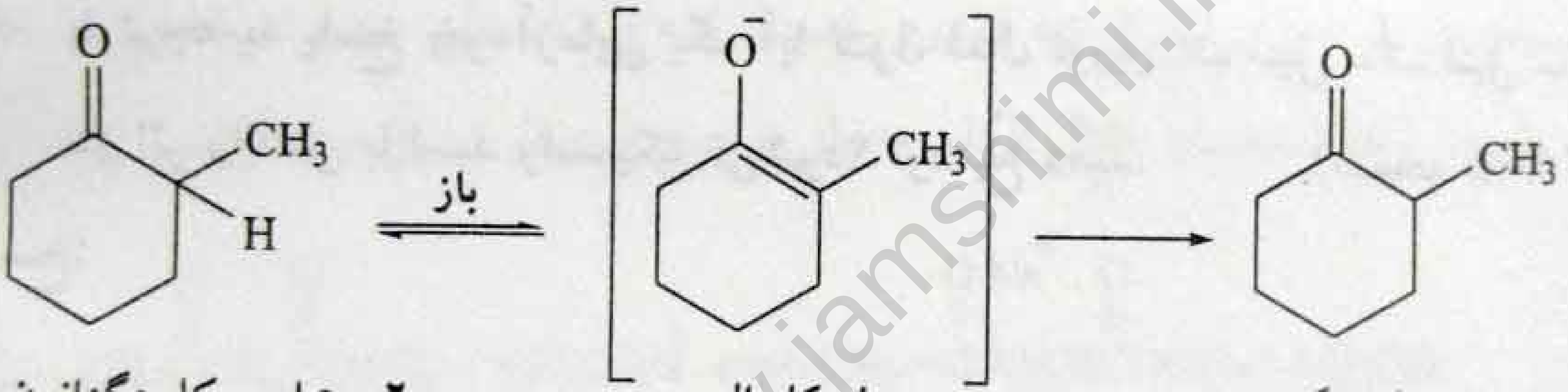
ج) $CH_3CO\underline{OH}$ د) $PhCO\underline{NH}_2$

هـ) $CH_3CH_2\underline{CH}_2CN$ و) $\underline{CH}_3CON(CH_3)_2$

ز) 

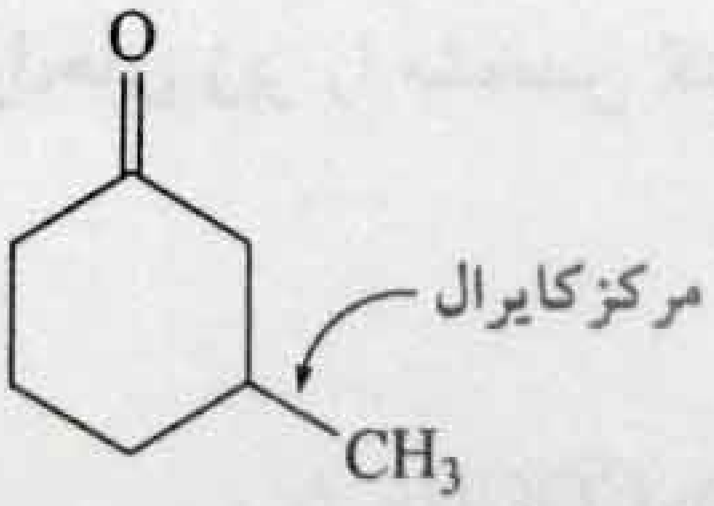
۴- ترکیب فعال نوری ۲ـ متیل سیکلوهگزانون در اثر واکنش با باز راسمیک می‌شود. مکانیسمی برای این واکنش بنویسید. آیا ۳ـ متیل سیکلوهگزانون که فعال نوری است نیز به طریق مشابهی راسمیک می‌شود؟ (صفحه ۲۰۹ کتاب درسی)

پاسخ:



۲ـ متیل سیکلوهگزانون — غیرکایرال — راسمیک

خیر، ۳- متیل سیکلوهگزانون راسمیک نمی‌شود.



۵- یکسان بودن سرعت واکنش کلردار شدن، برم دارشدن و یددار شدن در حضور باز را چگونه توضیح می‌دهید؟ واکنش هالوژن دارشدن کتون به وسیله باز از چه قانون سرعتی تبعیت می‌کند؟ (صفحه ۲۱۱ کتاب درسی)

پاسخ:

[باز][کتون]N = R سرعت به غلظت و نوع هالوژن بستگی ندارد.

www.jamshimi.ir

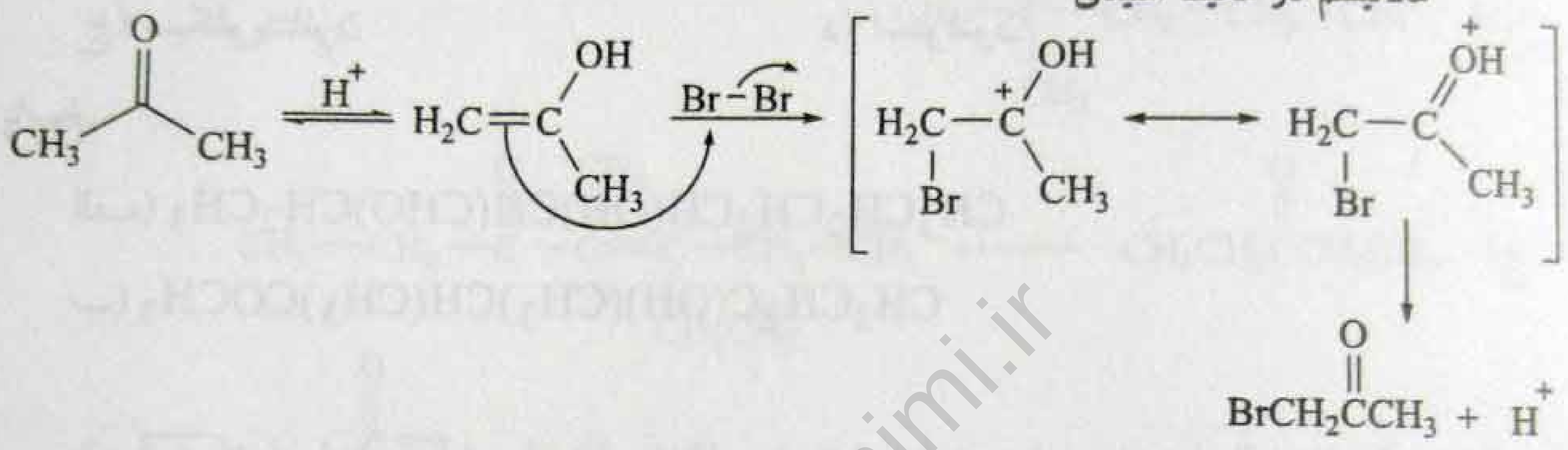
www.jamshimi.ir

۶ـ هالوژن دارشدن کتون در محیط اسیدی را به عنوان انجام واکنش به وسیله کاتالیزور اسیدی در نظر می‌گیریم، در حالی که هالوژن دار شدن در محیط بازی را انجام واکنش به وسیله باز، چرا؟ چرا در هالوژن دارشدن به وسیله باز آن را کاتالیزور در نظر نمی‌گیرند؟
(صفحه ۲۱۱ کتاب درسی)

پاسخ:

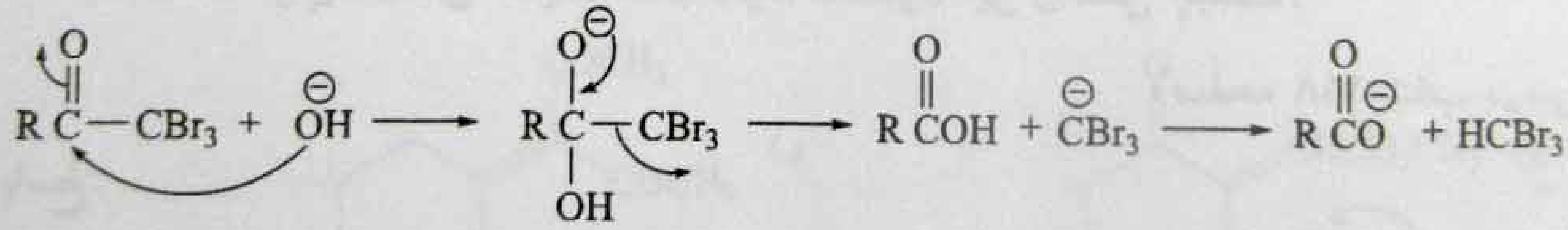
H^+ در طول واکنش هالوژن‌دار شدن اسیدی دوباره در محیط واکنش آزاد می‌شود، اما در واکنش بازی ـ یک اکی والان باز مصرف می‌شود.

مکانیسم در محیط اسیدی



۷ـ در واکنش هالوفرم، مکانیسم مرحله شکستن واسطه‌تری‌هالو متیل کتون و تشکیل یون کربوکسیلات و هالوفرم را بنویسید. نوع واکنشی که گروه کربونیل در این مرحله دارد چیست؟
(صفحه ۲۱۱ کتاب درسی)

پاسخ:



استخلاف هسته‌دوستی آسیل انجام می‌شود.

۸ـ با استفاده از یک واکنش آلکیل دارشدن در مرحله کلیدی هر یک از ترکیبات زیر را چگونه می‌توان سنتز کرد.
(صفحه ۲۱۴ کتاب درسی)

الف) ۳ـ فنیل ـ۲ـ بوتانون

ب) ۲ـ اتیل پنتان نیتریل

www.jamshimi.ir

پاسخ:

الف) $PhCH_2COCH_3 \xrightarrow[2)\ CH_3I]{1)\ LDA} PhCH(CH_3)COCH_3$

ب) $CH_3CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow[2)\ CH_3CH_2Br]{1)\ LDA} CH_2CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CN$

۹- محصول واکنش آلدولی شدن هر یک از ترکیبات زیر را بنویسید.
(صفحه ۲۱۷ کتاب درسی)

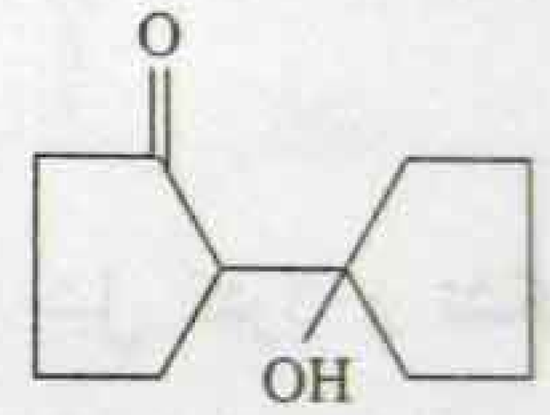
الف) بوتانال | ب) ۲ـ بوتانون

ج) سیکلوپنتانون | د) استوفنون

پاسخ:

الف) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH(CHO)CH_2CH_3$

ب) $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH(CH_3)COCH_3$

ج) 

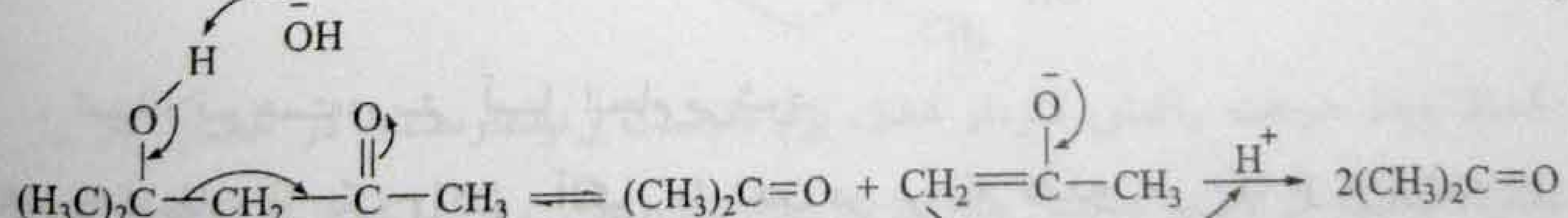
د) $PhC(OH)(CH_3)CH_2COPh$

www.jamshimi.ir

۱۰- مکانیسم دقیق واکنش برگشت‌پذیر آلدولی شدن ۴ـ متیل ـ۴ـ هیدروکسی ـ۲ـ پنتانون را با استفاده از پیکان‌های خمیده نشان دهید. محصول این واکنش چیست؟

(صفحه ۲۱۸ کتاب درسی)

پاسخ:



۱۱- کدام یک از ترکیبات زیر محصولات تراکمی هستند؟ در هر مورد، کتون یا آلدهید مورد نیاز اولیه چیست؟
(صفحه ۲۲۶ کتاب درسی)

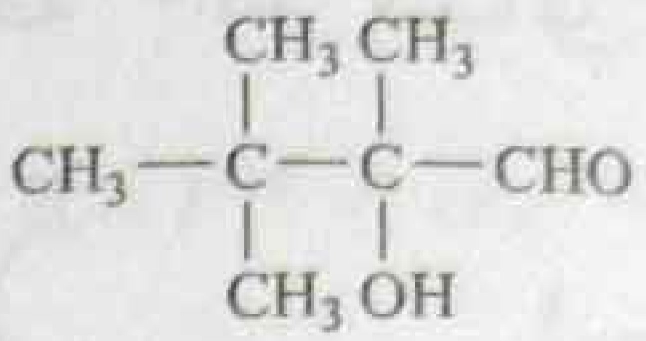
www.jamshimi.ir

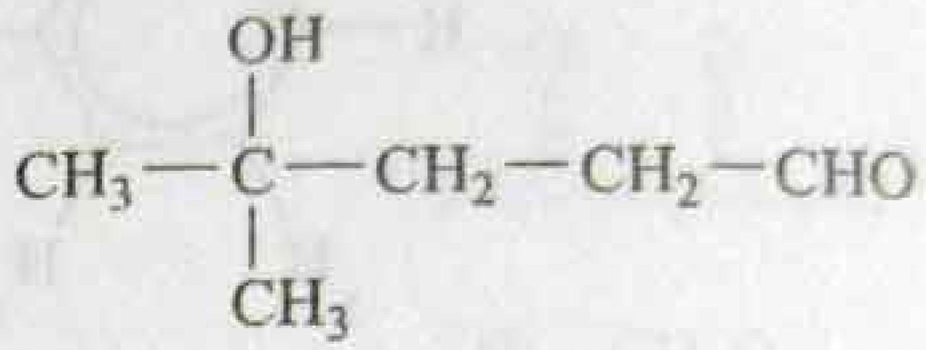
الف) ۲ و ۲ و ۳ـ تری متیل ـ۳ـ هیدروکسی بوتانال

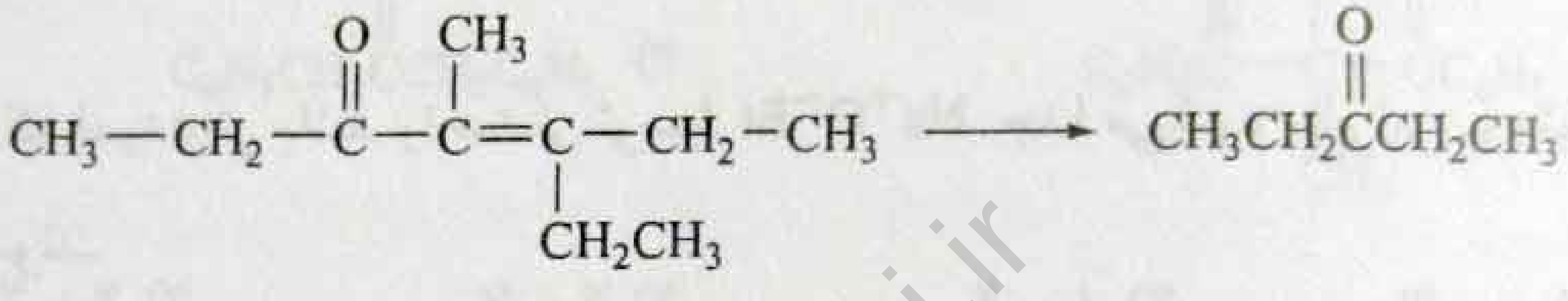
ب) ۲ـ متیل ـ۲ـ هیدروکسی پنتانال

ج) ۵ـ اتیل ـ۴ـ متیل ـ۴ـ هپتن ـ۳ـ اون

پاسخ:

الف) 

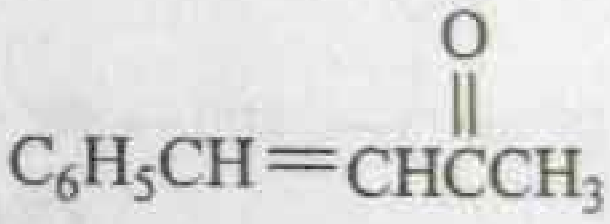
ب) 

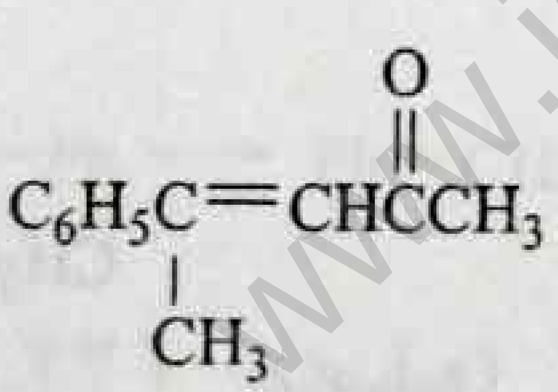
ج) 

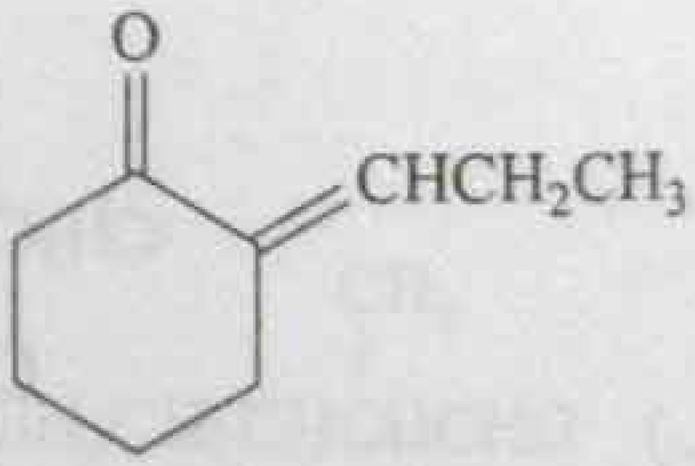
www.jamshimi.ir

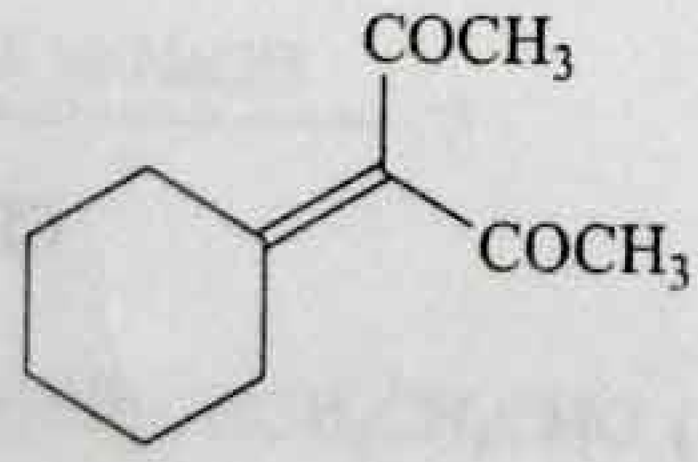
۱۲- کدام یک از ترکیبات زیر را می‌توان با انجام واکنش آلدولی شدن مخلوط تهیه کرد؟

(صفحه ۲۲۸ کتاب درسی)

الف) 

ب) 

ج) 

د) 

پاسخ:

الف و د

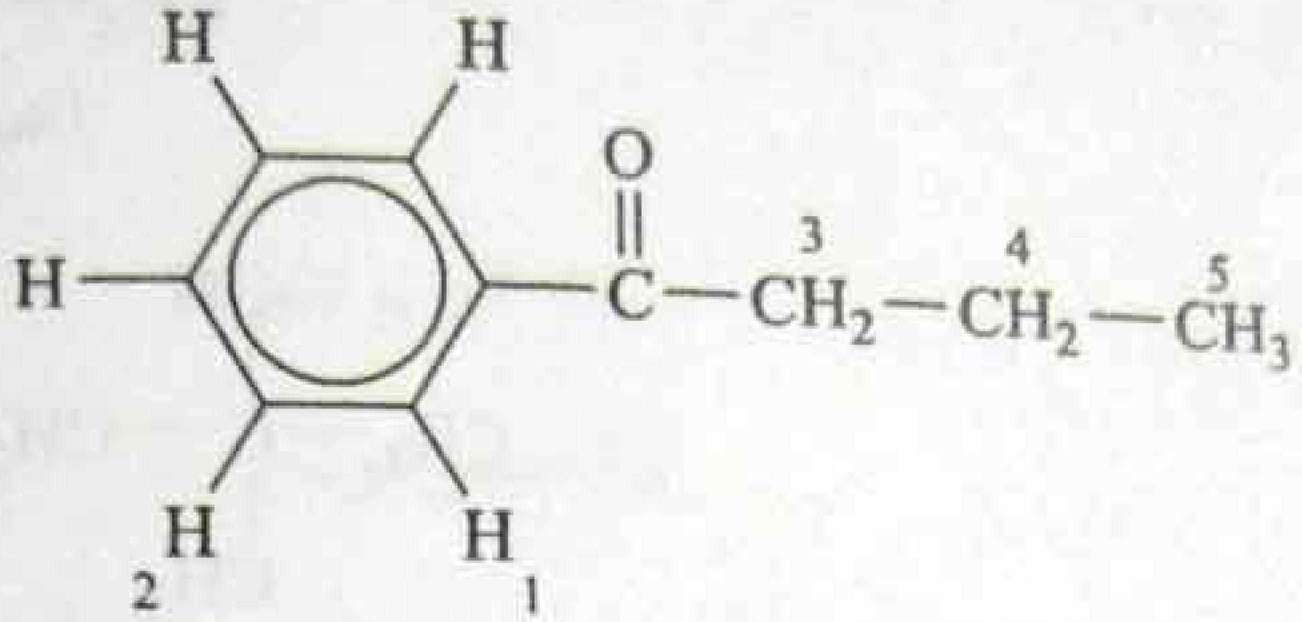
۱۳- ۱ و ۳ـ دی‌کتون‌ها در واکنش آلدولی شدن درونی تشکیل سیکلوبوتان شرکت نمی‌کنند علت آن را توضیح دهید. **(صفحه ۲۳۰ کتاب درسی)**

www.jamshimi.ir

پاسخ:

۱، ۳- دی‌کتون زمانی که تحت تأثیر باز قرار گرفت، آنیون پایداری تشکیل می‌دهد که نمی‌تواند حلقوی شود. در ضمن حلقه سیکلوبوتان تحت فشار می‌باشد.

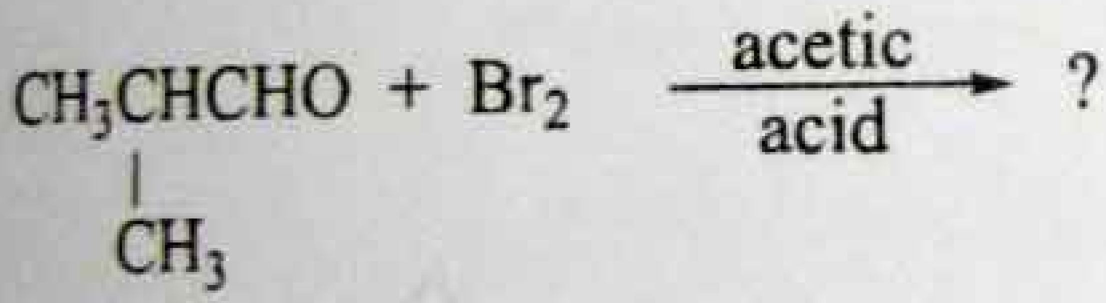
۱۴- کدام اتم (اتم‌ها) هیدروژن در مولکول زیر با باز قوی نظیر سدیم اتوکسید آسانتر جدا می‌شود؟ **(صفحه ۲۳۰ کتاب درسي)**



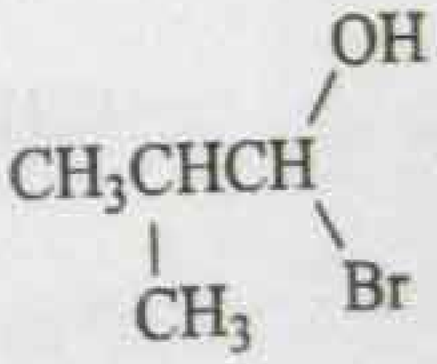
پاسخ:

پروتونی که اسیدی‌تر باشد راحت‌تر توسط $Na^{+}O^{-}Et$ جدا می‌شود بنابراین پروتون‌های ۳ جدا می‌شوند.

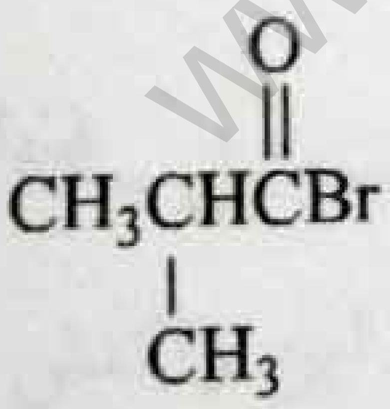
۱۵- محصولات واکنش زیر کدام گزینه است؟ **(صفحه ۲۳۰ کتاب درسي)**



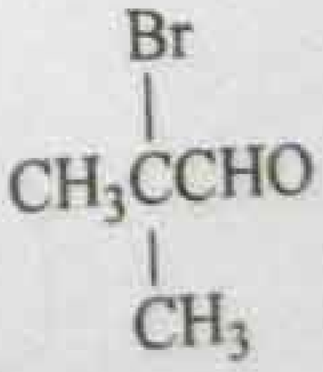
الف)



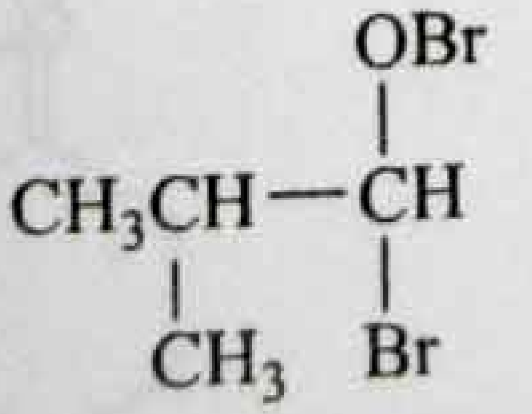
ب)



ج)

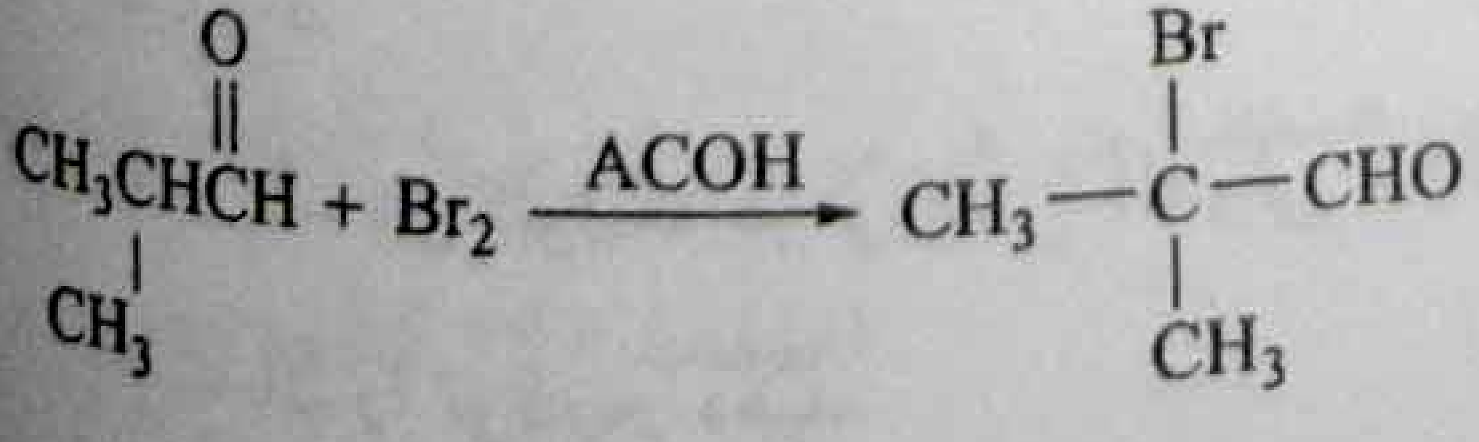


د)



پاسخ:

گزینه ج



www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

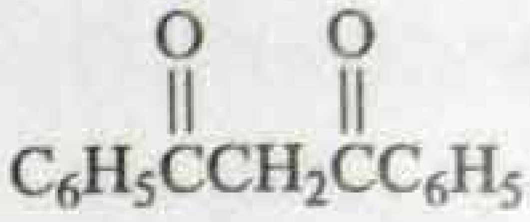
۱۶- CH_3CHO و $H_2C{=}CHOH$ مثال‌هایی از: (صفحه ۲۳۰ کتاب درسی)

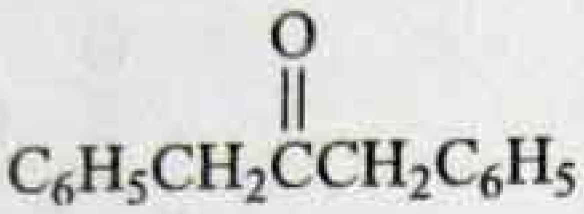
الف) ایزومرهای هندسی
ب) توتومری
ج) هیبریدهای رزونانس
د) کانفورمر

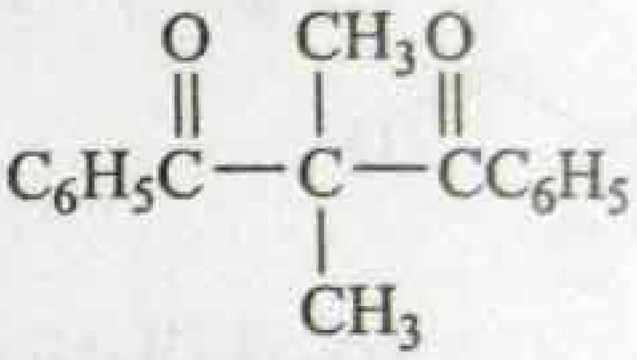
پاسخ:

گزینه ب

۱۷- درصد انولی در کدام زوج از ترکیبات زیر بیشتر است؟ (صفحه ۲۳۰ کتاب درسی)

۱)


۲)


۳)


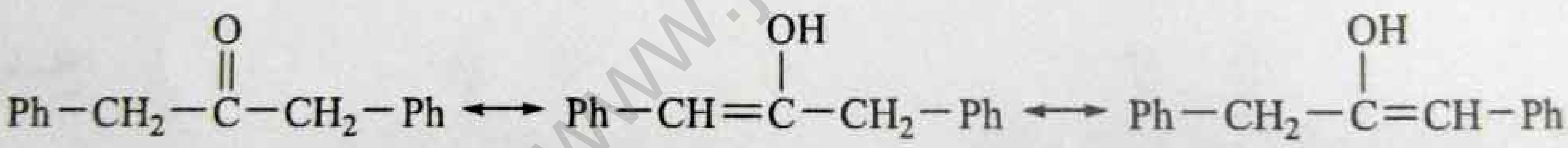
۴)

الف) ۱ و ۳ ۲) ۱ و ۴ ۳) ۲ و ۳ ۴) ۲ و ۴

www.jamshimi.ir

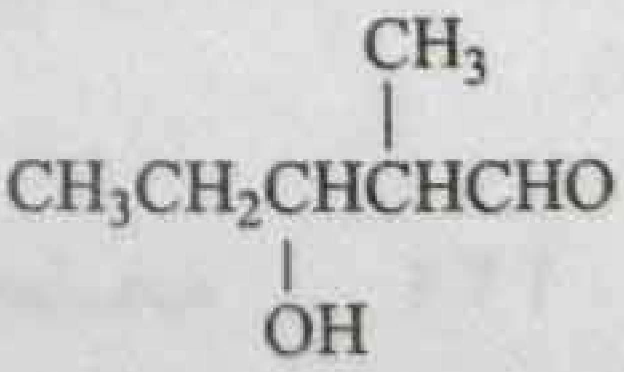
پاسخ:

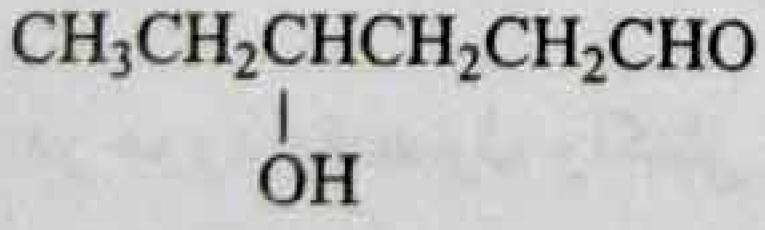
گزینه ب

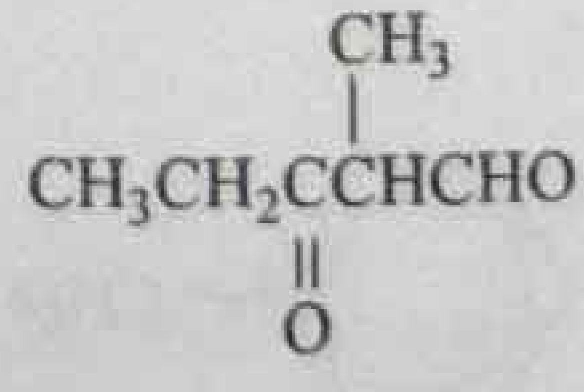


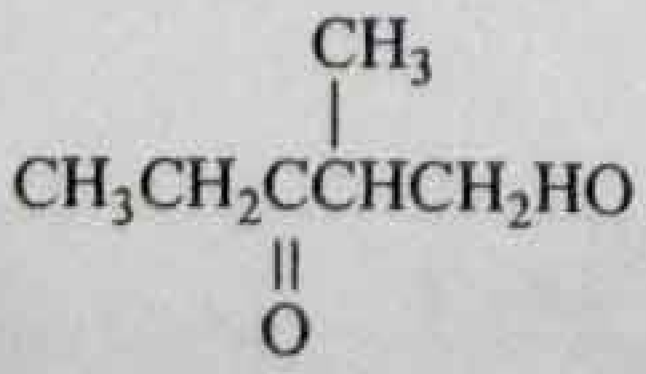
۱۸- کدام گزینه محصول واکنش زیر است؟ (صفحه ۲۳۱ کتاب درسی)

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow[5^{\circ}]{\%\,10\ NaOH} ?$$

الف)


ب)


ج)


د)


پاسخ:

www.jamshimi.ir

گزینه الف (واکنش تراکم آلدول)

۱۹- در مورد کدام ترکیب (ترکیبات) آزمایش یدوفرم مثبت است؟ (صفحه ۲۳۱ کتاب درسی)

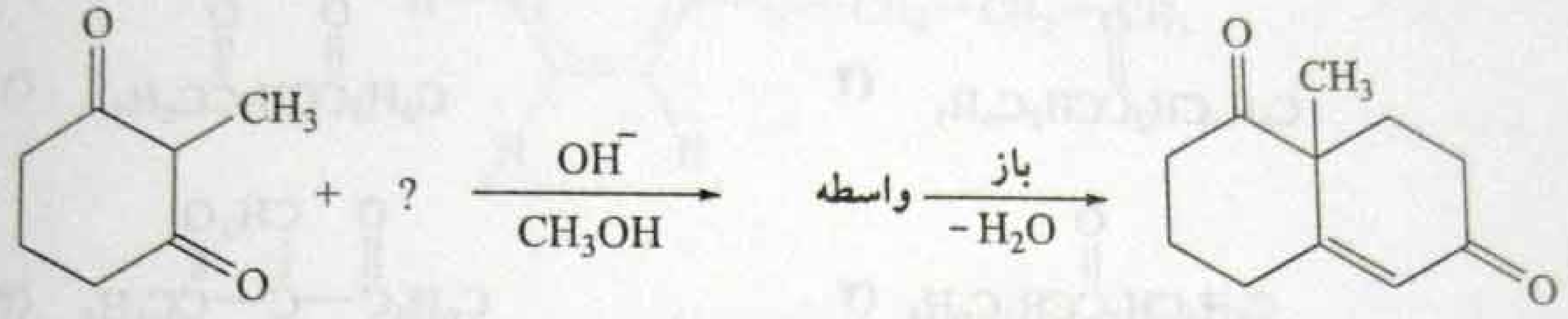
۱) پنتانال ۲) ۱ـ فنیل اتانول ۳) ۲ـ فنیل اتانول ۴) ۲ـ بوتانول

الف) ۱ و ۲ ب) ۱ و ۳ ج) ۱ و ۴ د) ۲ و ۴

پاسخ:

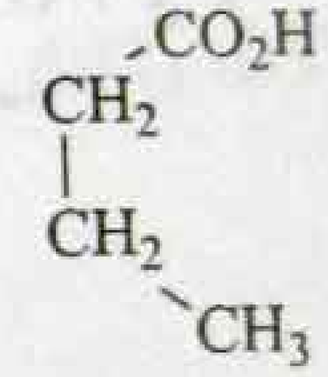
گزینه د، متیل الکل‌ها و متیل کتون‌ها به آزمایش یدوفرم پاسخ مثبت می‌دهند.

۲۰- مثال زیر نمونه‌ای از واکنش حلقه‌ای شدن رابینسون است. (صفحه ۲۳۱ کتاب درسی)

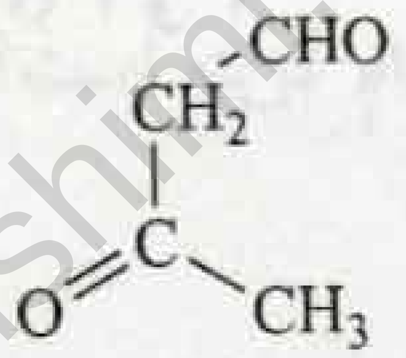


کدام گزینه مربوط به ماده اولیه‌ای است که جای آن علامت سئوال است؟

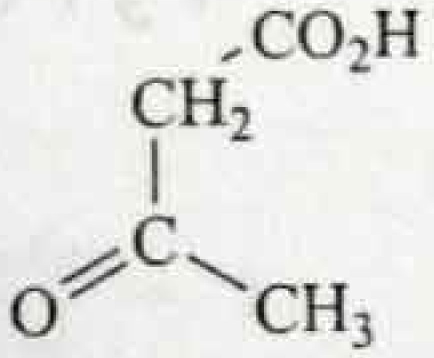
الف)



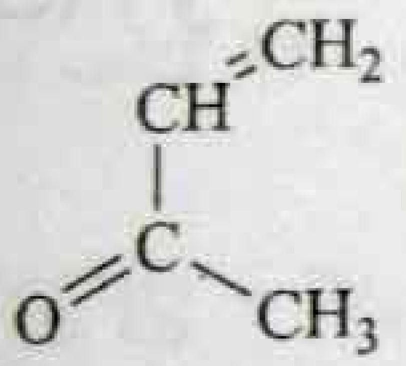
ب)



ج)

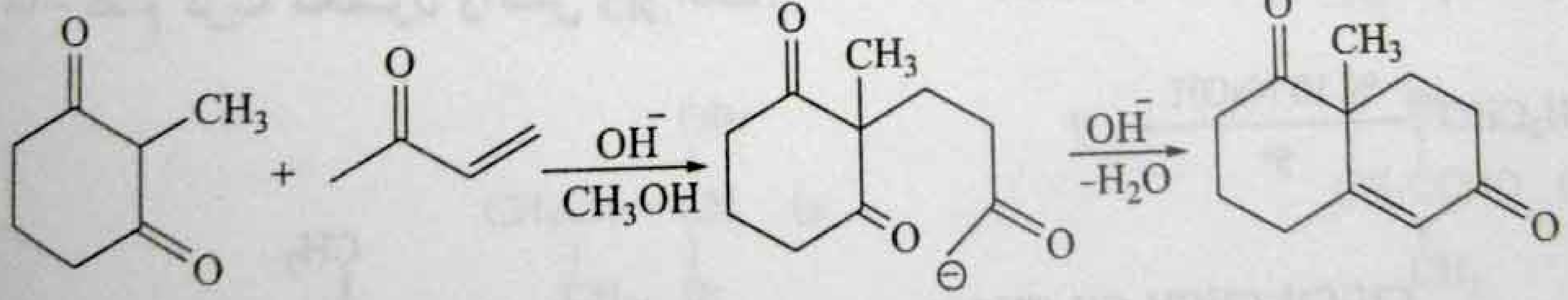


د)

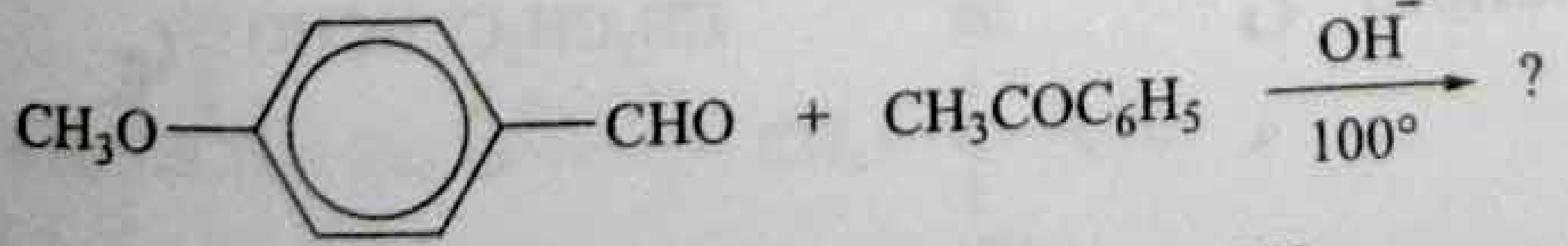


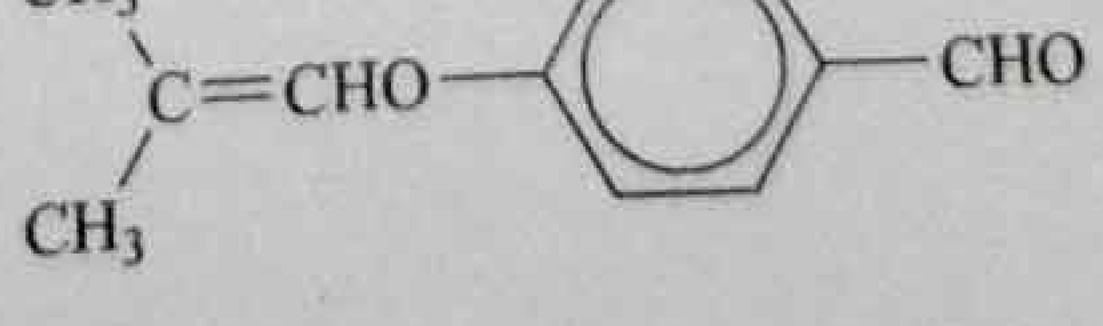
پاسخ:

گزینه د

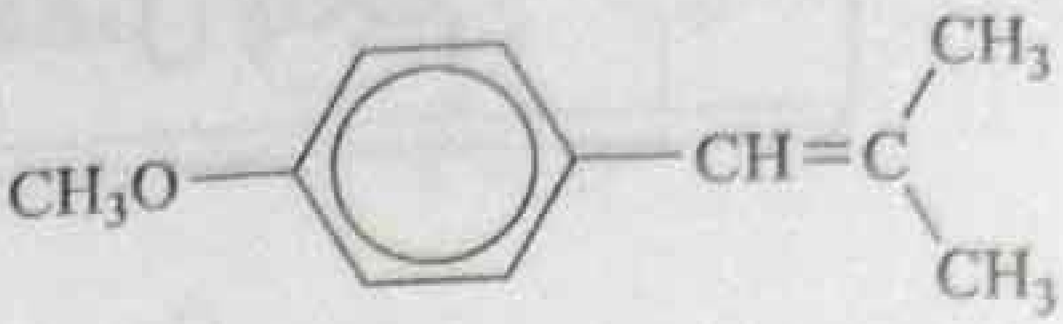


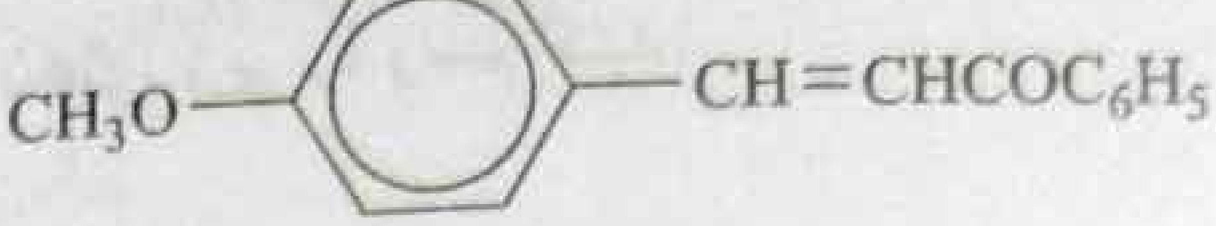
۲۱- کدام گزینه در مورد محصول واکنش زیر درست است؟ (صفحه ۲۳۲ کتاب درسی)

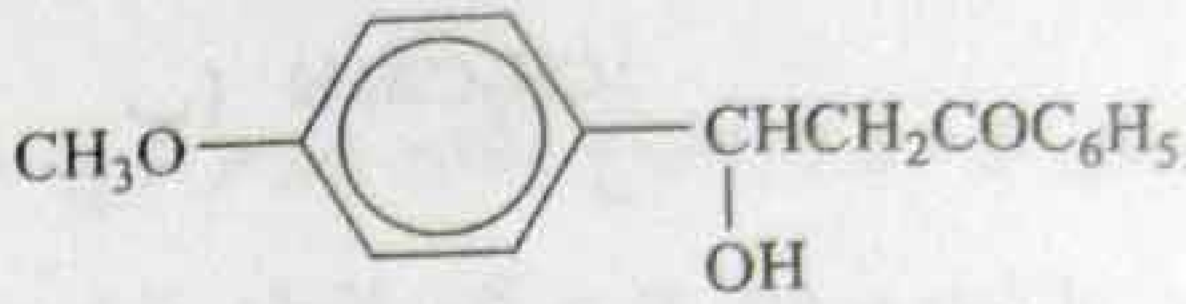




www.jamshimi.ir

ب) 

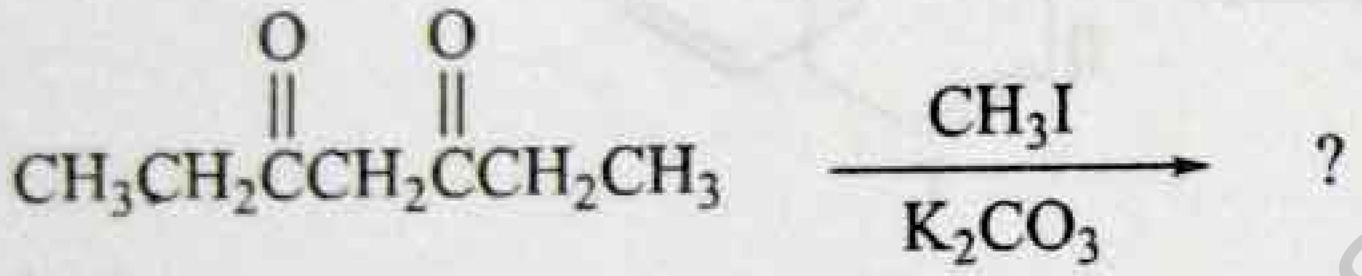
ج) 

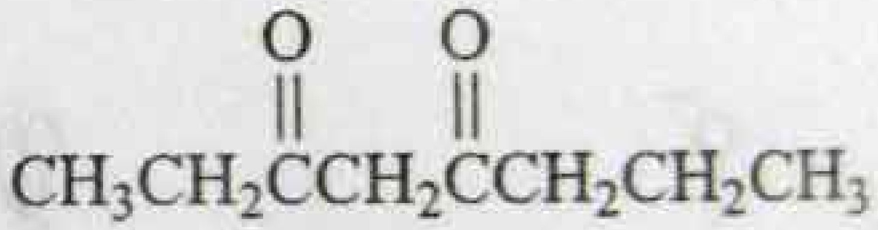
د) 

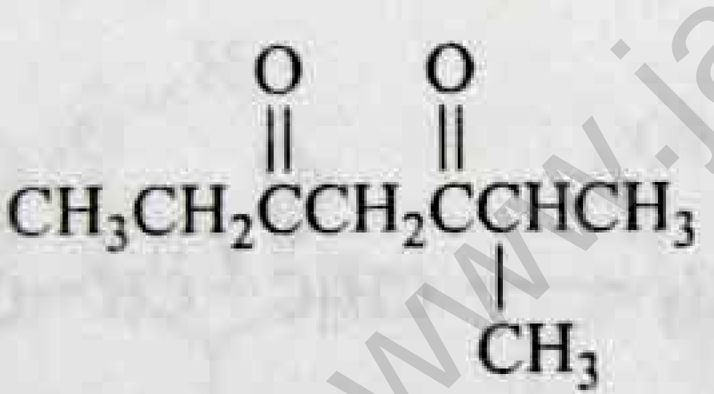
پاسخ:

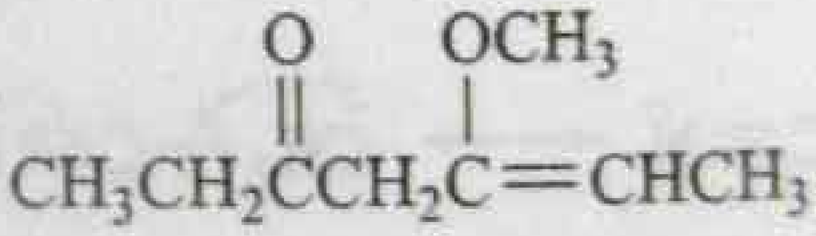
گزینه ج

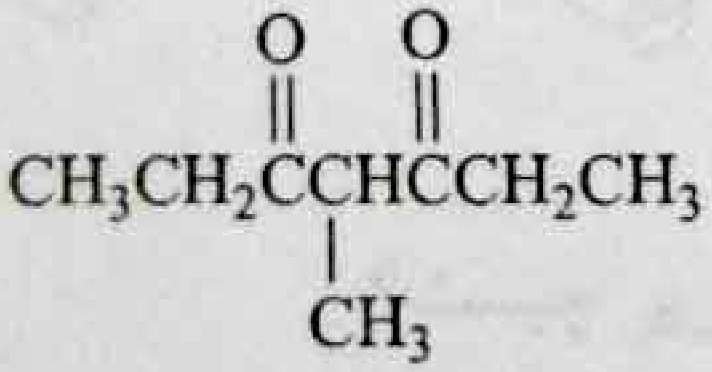
۲۲- محصول عمده واکنش زیر کدام گزینه است؟ **(صفحه ۲۳۲ کتاب درسی)**



الف) 

ب) 

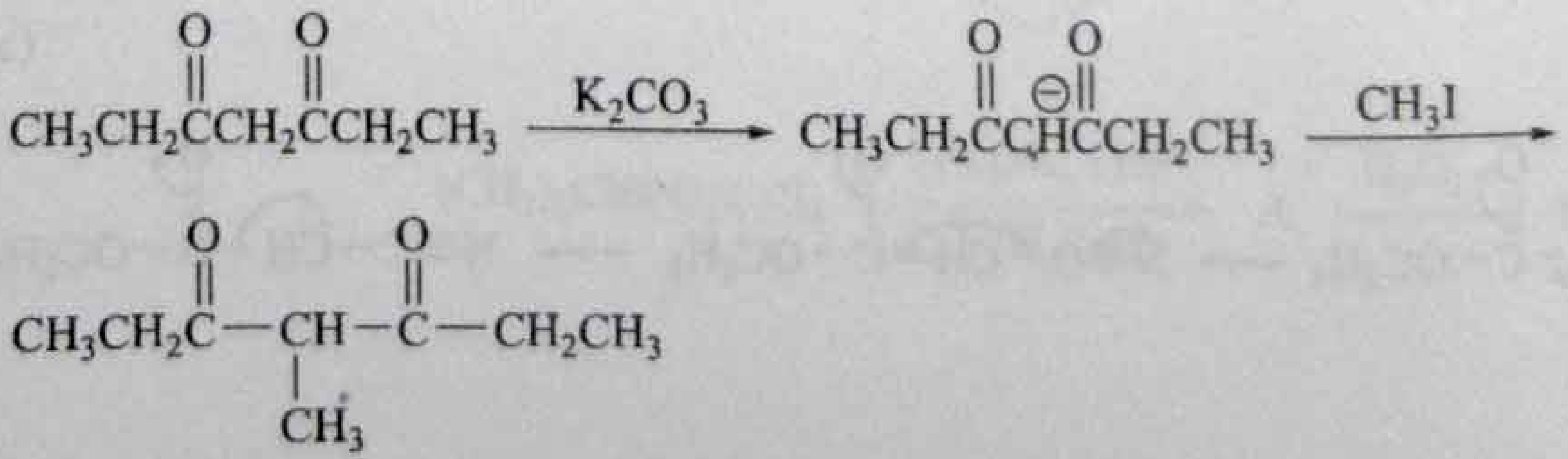
ج) 

د) 

www.jamshimi.ir

پاسخ:

گزینه د



www.jamshimi.ir

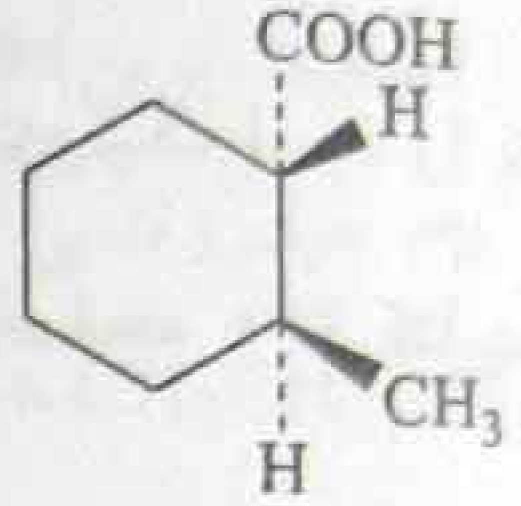
خودآزمایی‌های فصل ششم

۱- اسامی IUPAC هر یک از ترکیبات زیر را بنویسید. (صفحه ۲۵۴ کتاب درسی)

الف) $(CH_3)_2CHCH_2COOH$

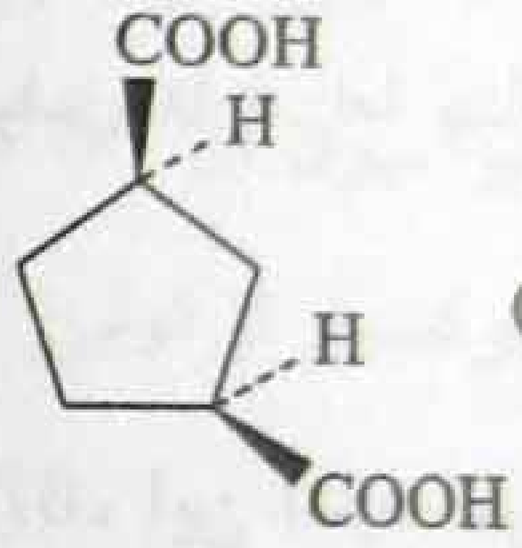
ب) $CH_3CHBrCH_2CH_2COOH$

ج)



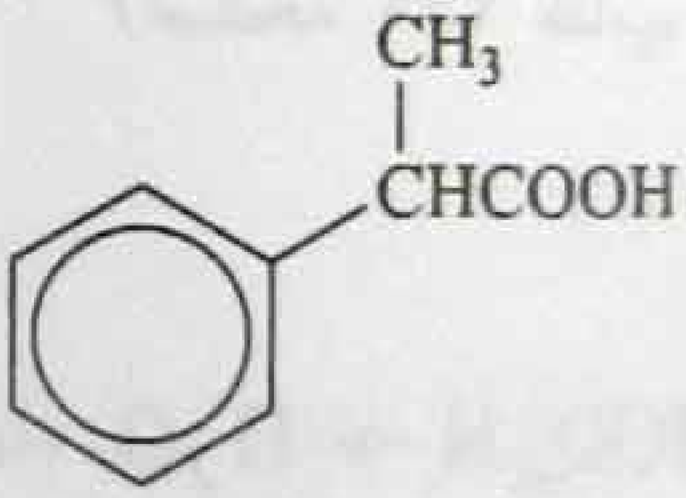
د) $CH_3CH=CHCH=CHCOOH$

هـ)



و) $CH_3\,CH_2\,\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,CH_3$

ز)



پاسخ:

الف) ۳- متیل بوتانوئیک اسید

ب) ۴- برموپنتانوئیک اسید

ج) ترانس -۲- متیل سیکلوهگزان کربوکسیلیک اسید

د) ۲، ۴- هگزا دی انوئیک اسید

هـ) سیس ۱، ۳- سیکلو پنتان دی کربوکسیلیک اسید

و) ۲- اتیل پنتانوئیک اسید

ز) ۲- فنیل پروپانوئیک اسید

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

۲- با استفاده از معادله $\Delta G^\circ = RT\ln K_a = -2/303\,RT\log K_a$ مقادیر ΔG° تفکیک اتانول $(K_a \approx 10^{-16})$ و استیک اسید $(K_a \approx 10^{-5})$ در $25^\circ C$ را محاسبه کنید.

(صفحه ۲۵۹ کتاب درسی)

پاسخ:

اتانول، $\Delta G^\circ = 21/8\ \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

استیک اسید، $\Delta G^\circ = 6/8\ \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

۳- اگر بخواهیم با استفاده از قدرت اسیدی مخلوطی از نفتالین و بنزوئیک اسید را به سادگی از هم جدا کنیم چگونه باید عمل کنیم؟

(صفحه ۲۶۰ کتاب درسی)

پاسخ:

در محلول آبی بازی بنزوئیک اسید حل می‌شود، زیرا پروتون اسیدی دارد. اما نفتالین حل نمی‌شود.

www.jamshimi.ir

۴- K_a دی‌کلرواستیک اسید $5/5\times10^{-2}$ است. در محلول آبی $0/1M$، این اسید تقریباً چند درصد تفکیک می‌شود؟

(صفحه ۲۶۰ کتاب درسی)

پاسخ:

$$Cl_2CHCO_2H + H_2O \leftrightarrow Cl_2CHCO\bar{O} + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Cl_2CHCO\bar{O}]}{[Cl_2CHCO_2H]} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{0.1-[H_3O^+]} \Rightarrow PH = \frac{1}{2}(PK_a + PC_a)$$

$$\Rightarrow PH = 1.13 \Rightarrow [H_3O^+] = 0.074\,M$$

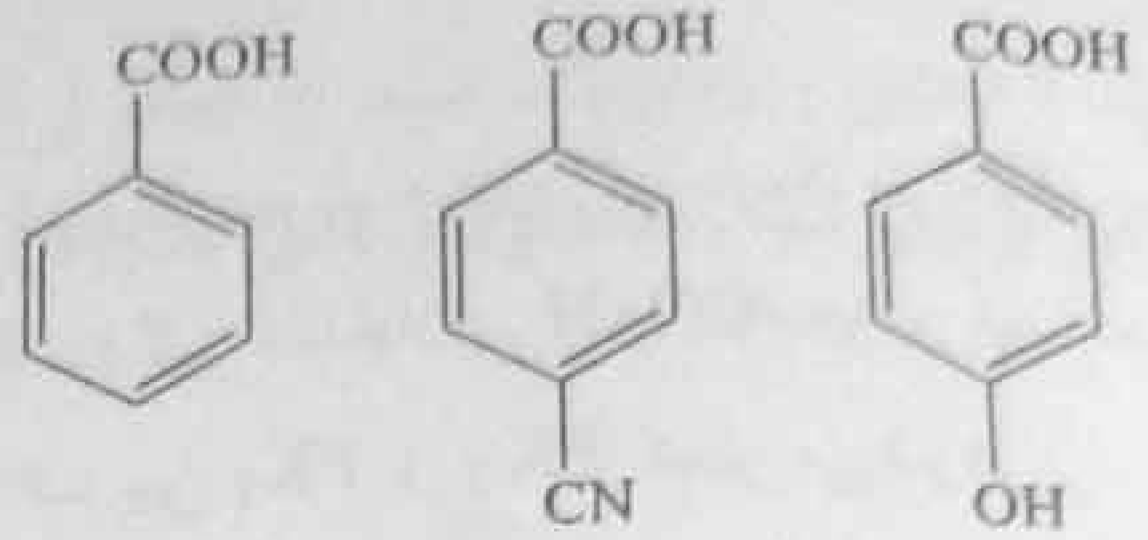
درصد تفکیک $= \dfrac{[H_3O^+]}{0.1}\times 100 = 74\%$

۵- ترکیبات زیر را بدون مراجعه به جدول مقادیر pK_a، با توجه به گروه‌های استخلافی برحسب افزایش قدرت اسیدی مرتب نمایید.

(صفحه ۲۶۲ کتاب درسی)

الف) CH_3CH_2COOH, $BrCH_2COOH$, FCH_2COOH

www.jamshimi.ir

ب) 

ج) CH_3CH_2OH , $CH_3CH_2NH_2$, CH_3CH_2COOH

پاسخ:

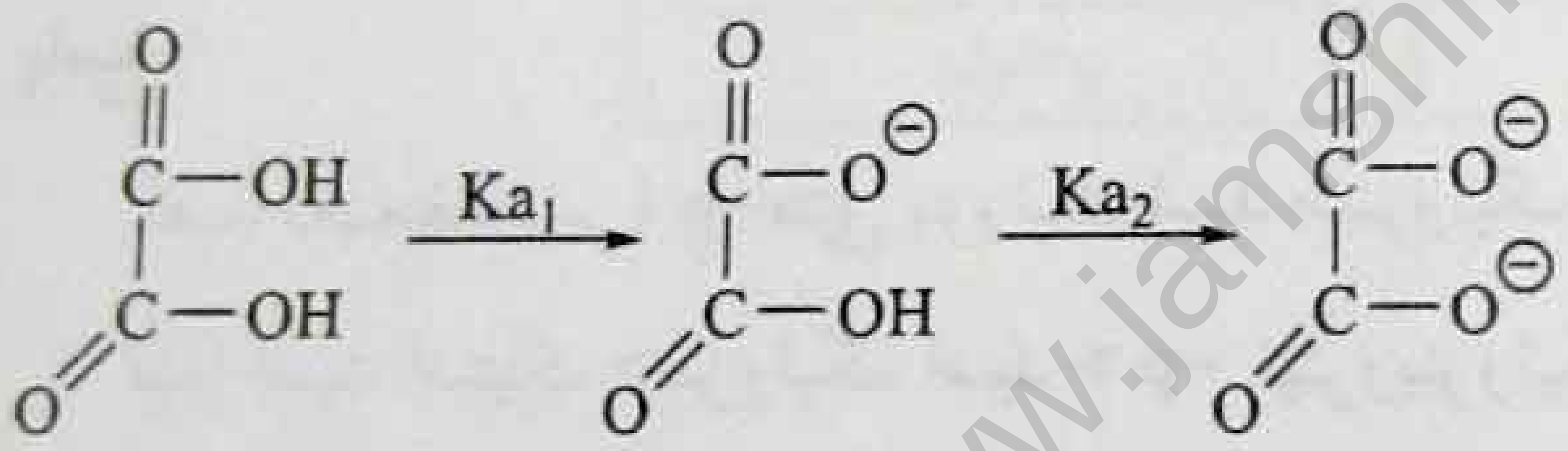
الف) (ضعیف‌ترین) $FCH_2COOH > BrCH_2COOH > CH_3CH_2COOH$ (قوی‌ترین)

ب) p- هیدروکسی بنزوئیک اسید < بنزوئیک اسید < p- سیانوبنزوئیک اسید

ج) $CH_3CH_2COOH > CH_3CH_2OH > CH_3CH_2NH_2$

۶- pK_a اولین ثابت یونیزاسیون اگزالیک اسید ($HOOC-COOH$)، ۱/۲ و pK_2 دومین ثابت یونیزاسیون آن ۴/۱ است دلیل این تفاوت را توضیح دهید. چرا قدرت اسیدی دومین گروه کربوکسیل از اولین گروه کربوکسیل کمتر است؟ (صفحه ۲۶۲ کتاب درسی)

پاسخ:



www.jamshimi.ir

در اولین مرحله آنیون کربوکسیلات تشکیل می‌شود که توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی با OH اسیدی پایدار می‌شود. اما در دومین مرحله دی آنیون تشکیل می‌شود و دافعه بین بارهای منفی هم بوجود می‌آید بنابراین K_a کاهش می‌یابد.

۷- pK_a برخی اسیدهای دو ظرفیتی در جدول زیر ارائه شده است همانگونه که مشاهده می‌گردد، تفاوت بین اولین و دومین ثابت یونیزاسیون باافزایش فاصله گروه‌های کربوکسیل از یکدیگر کاهش می‌یابد، دلیل آن را توضیح دهید. (صفحه ۲۶۲ کتاب درسی)

نام	ساختمان	pK_1	pK_2
اگزالیک	$HOOC-COOH$	۱/۲	۴/۲
سوکسی نیک	$HOOC-CH_2CH_2-COOH$	۴/۲	۵/۶
آدیپیک	$HOOC-(CH_2)_4COOH$	۴/۴	۵/۴

www.jamshimi.ir

پاسخ:

هر چه فاصله گروه‌های اسیدی بیشتر شود اثر پیوند هیدروژنی درون مولکولی برای پایدار کردن آنیون کمتر شده، همچنین اثر کشندگی استخلافی CO_2H مجاور نیز کمتر می‌شود پس PK_1 بیشتر می‌شود در نتیجه اختلاف بین PK_1 و PK_2 کمتر می‌شود.

۸- (تری‌فلوئورومتیل) بنزوئیک اسید دارای $K_a = 2/2 \times 10^{-4}$ است. آیا استخلاف تری‌فلوئورو متیل در واکنش فریدل ـ کرافتس فعال کننده است یا غیرفعال کننده؟ در این مورد توضیح دهید؟ (صفحه ۲۶۴ کتاب درسی)

پاسخ:

به دلیل اثر الکترون کشندگی استخلاف تری‌فلورو، غیرفعال کننده است.

۹- هر گروه از ترکیبات زیر را بر اساس افزایش قدرت اسیدی آن‌ها مرتب نمایید: (صفحه ۲۶۴ کتاب درسی)

الف) بنزوئیک اسید، p- متیل بنزوئیک اسید، p- کلروبنزوئیک اسید

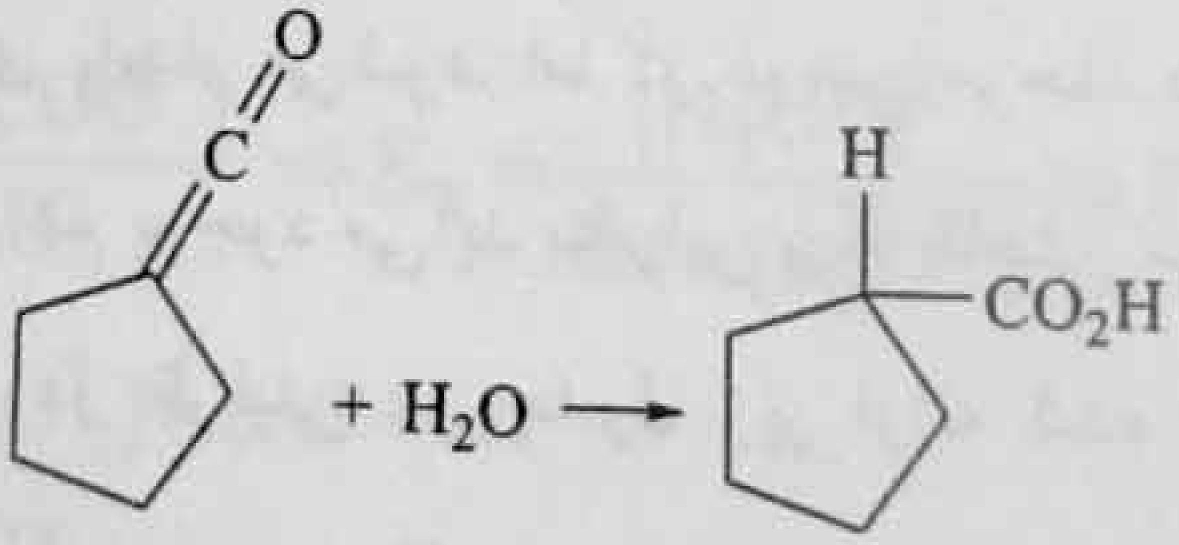
ب) p- نیتروبنزوئیک اسید، استیک اسید، بنزوئیک اسید

پاسخ:

الف) (ضعیف‌ترین) p-متیل بنزوئیک اسید <بنزوئیک اسید < p-کلروبنزوئیک اسید (قوی‌ترین)

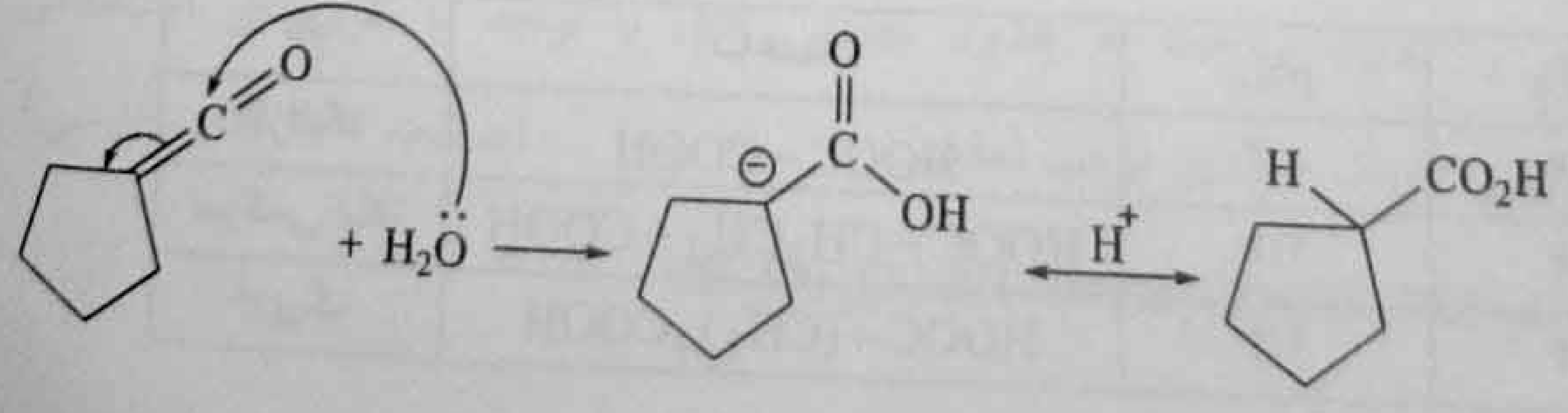
ب) اسید استیک <بنزوئیک اسید < p- نیتروبنزوئیک اسید

۱۰-برای تبدیل زیر چه مکانیسمی پیشنهاد می‌کنید؟ (صفحه ۲۶۹ کتاب درسی)



پاسخ:

واکنش با حمله H_2O به اتم کربن کتون شروع می‌شود.

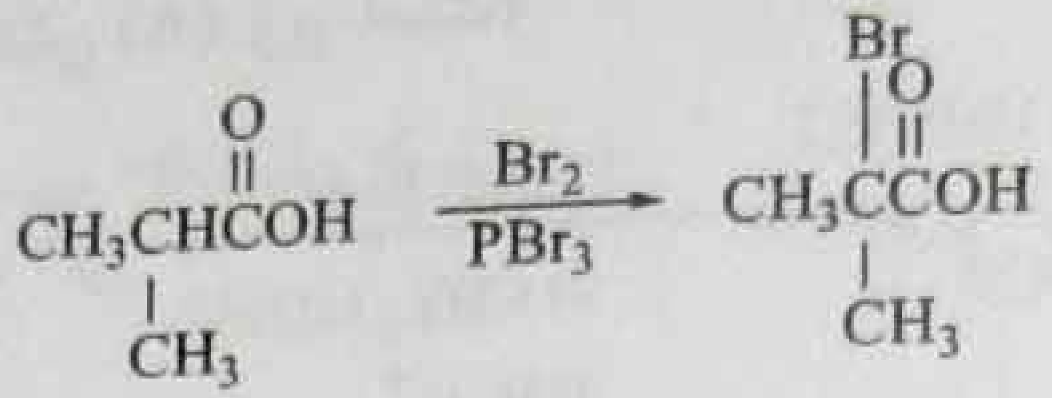


www.jamshimi.ir

۱۱- چنانچه ۲- متیل پروپانوئیک اسید که فعال نوری است از طریق واکنش هل ـ وولهارد ـ زلینسکی برم‌دار شود، محصول واکنش فعال نوری است یا راسمیک؟ چرا؟

(صفحه ۲۷۲ کتاب درسی)

پاسخ:



راسمیک است. واکنش از طریق حد واسط انول غیرکایرال انجام می‌شود.

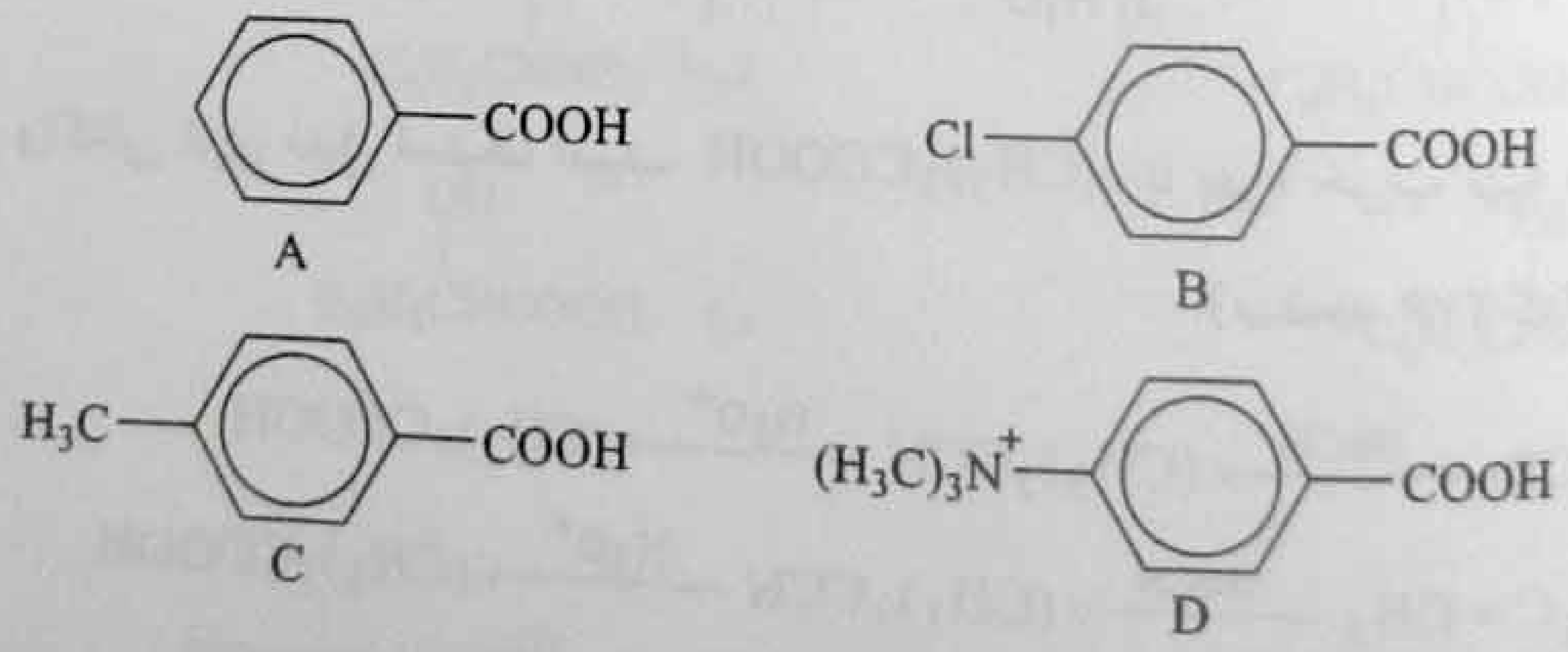
۱۲- محلولی از پنتانول و بوتانوئیک اسید در اتر را با محلول آبی سدیم بی‌کربنات استخراج می‌کنیم. کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد محلول‌های اتری و آبی پس از استخراج درست است؟ (صفحه ۲۷۵ کتاب درسی)

محلول اتر	محلول آبی سدیم بی‌کربنات
الف) پنتانول	بوتانوئیک اسید
ب) پنتانول	سدیم بوتانوآت
ج) بوتانوئیک اسید	پنتانول
د) سدیم بوتانوآت	پنتانول

پاسخ:

گزینه ب

۱۳- در اسیدهای زیر کدام گزینه برحسب کاهش قدرت اسیدی درست است؟ (اسیدی‌ترین اول) (صفحه ۲۷۵ کتاب درسی)



الف) $D > B > A > C$

ب) $B > A > D > C$

ج) $C > D > A > B$

د) $D > A > C > B$

www.jamshimi.ir

پاسخ:

گزینه الف، هر چه آنیون حاصله، پایدارتر باشد قدرت اسیدی بیشتر می‌شود. گروه‌های الکترون کشنده خصلت اسیدی را افزایش می‌دهد.

۱۴- کدام گزینه محصول واکنش (A) زیر است؟ **(صفحه ۲۷۵ کتاب درسی)**

$(CH_3)_3COH \xrightarrow{HBr}$ محصول آلی $\xrightarrow[\text{2) } CO_2 \text{ 3) } H_3O^+]{\text{1) Mg, } Et_2O}$ محصول آلی $\xrightarrow[\text{2) } H_3O^+]{\text{1) } LiAlH_4}$

۱) $(CH_3)_3CCH_2OH$

۲) $(CH_3)_3CCH(OH)CH_3$

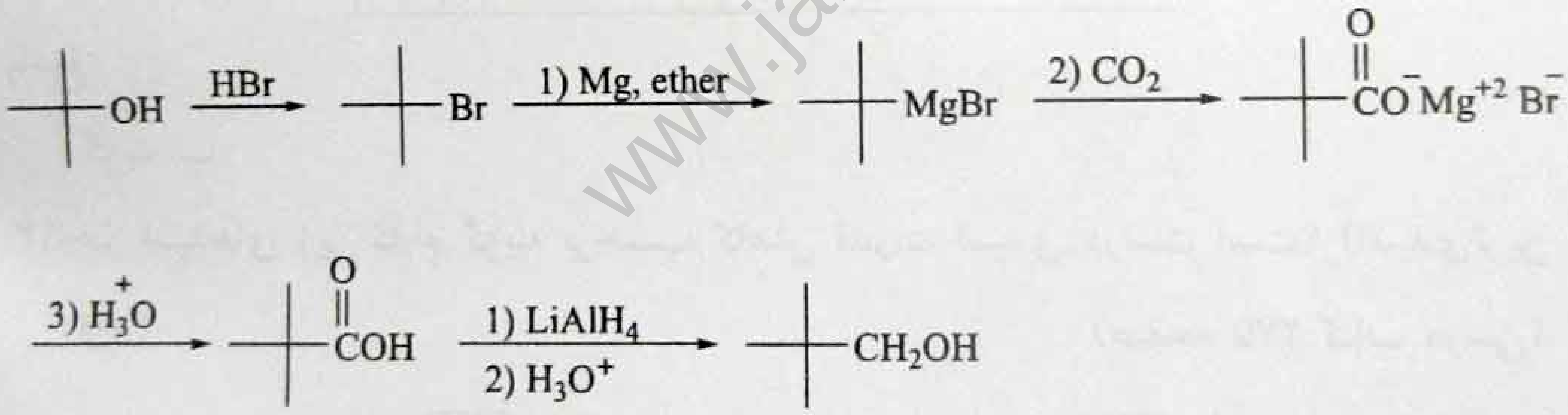
۳) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$

۴) $(CH_3)_3CCOOH$

۵) $(CH_3)_3CC(=O)CH_3$

پاسخ:

گزینه الف



www.jamshimi.ir

۱۵- از کدام واکنش تری متیل استیک اسید، $(CH_3)_3CCOOH$، با بهره خوب تهیه می‌شود؟

(صفحه ۲۷۶ کتاب درسی)

A. $(CH_3)CBr \xrightarrow{NaCN} (CH_3)_3CCN \xrightarrow{H_3O^+} (CH_3)_3CCOOH$

B. $(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{NaCN} (CH_3)_3CCN \xrightarrow{H_3O^+} (CH_3)_3CCOOH$

C. $(CH_3)_3CCl \xrightarrow{Mg} (CH_3)_3CMgCl \xrightarrow[\text{2) } H_3O^+]{\text{1) } CO_2} (CH_3)_3CCOOH$

الف) فقط A   ب) فقط B   ج) فقط C   د) A و B

www.jamshimi.ir

پاسخ:

گزینه ج

۱۶-بهترین روش برای تبدیل بنزوئیک اسید، C_6H_5COOH، به بنزآلدهید C_6H_5CHO، کدام گزینه است؟ (صفحه ۲۷۶ کتاب درسی)

الف) $SOCl_2$؛ بعد $LiAlH(OBut)$

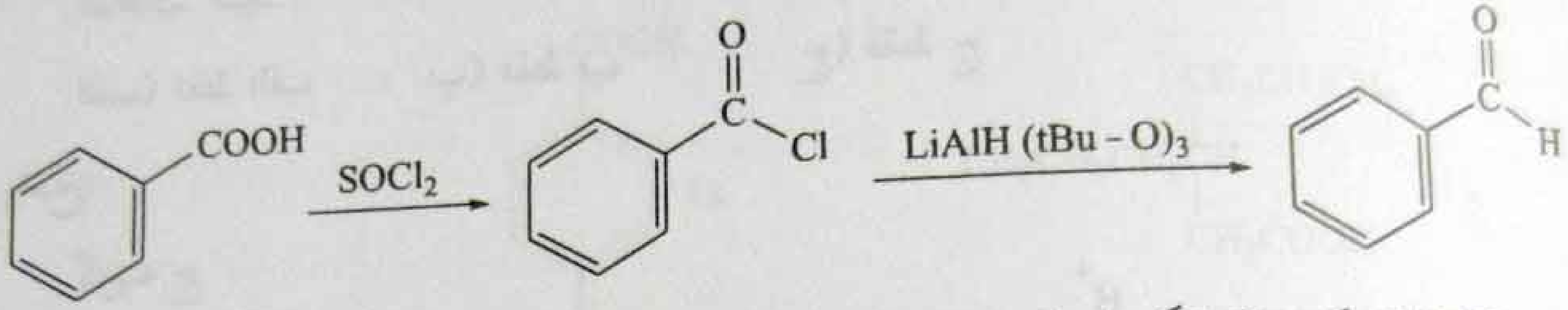
ب) $SOCl_2$؛ سپس $LiAlH_4$

ج) $LiAlH_4$؛ سپس $SOCl_2$

د) $NaBH_4$

پاسخ:

گزینه الف



$LiAlH_4$ یک واکنشگر احیاکننده قوی است. بنابراین واکنش تا مرحله تشکیل الکل پیش می‌رود.

$NaBH_4$ تنها می‌تواند آلدهیدها و کتون‌ها را احیا کند.

۱۷-در واکنش $C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow[H_2O]{CN^-}$ محصول آلی $\xrightarrow[\text{گرما}]{H_2O/H^+}$ A کدام گزینه محصول A است؟ (صفحه ۲۷۶ کتاب درسی)

الف) $C_6H_5CH(NH_2)COOH$

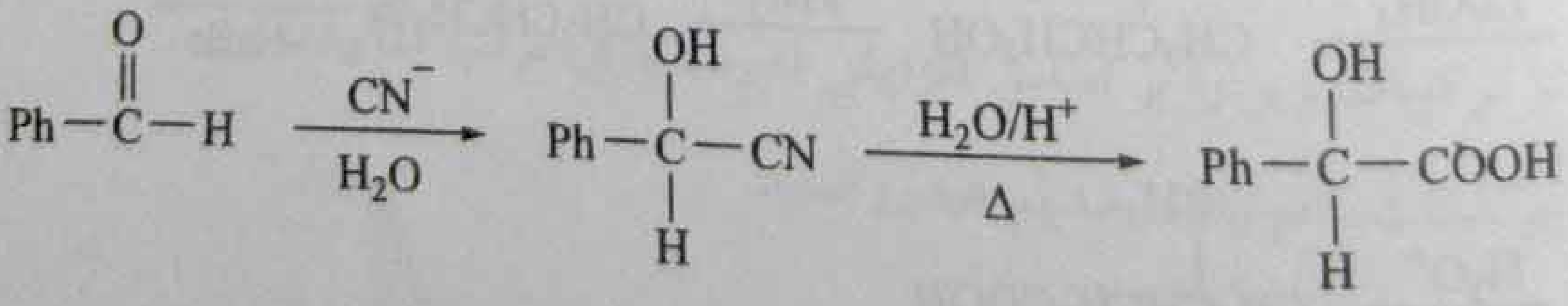
ب) $C_6H_5C(OH)NH_2$

ج) $C_6H_5CH(OH)CHO$

د) $C_6H_5CH(OH)COOH$

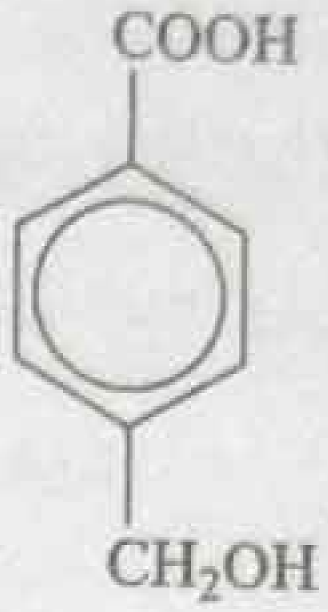
پاسخ:

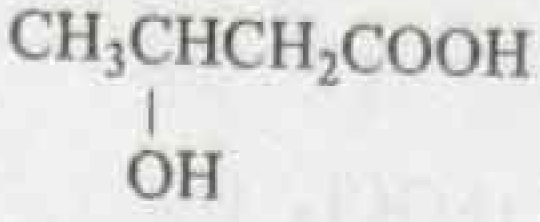
گزینه د

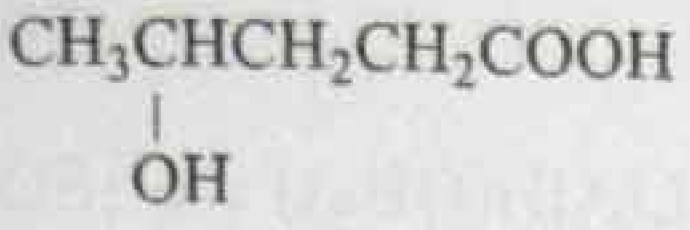


www.jamshimi.ir

۱۸- در ترکیبات زیر:

الف) 

ب) 

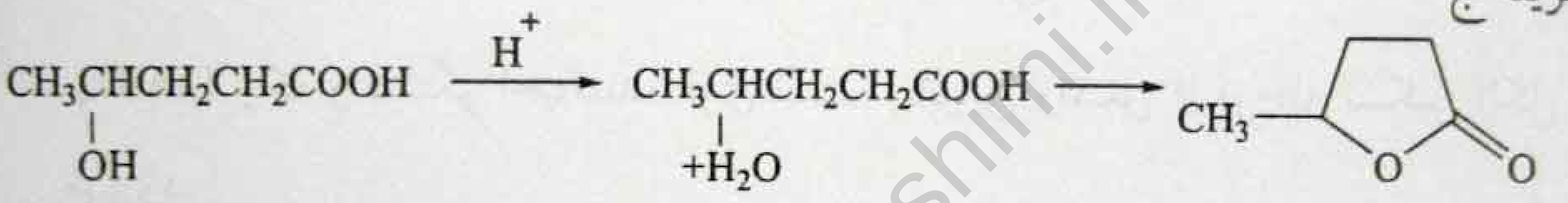
ج) 

در شرایط اسیدی ملایم کدام ترکیب به آسانی یک لاکتون ساده می‌دهد گزینه مناسب را انتخاب کنید. **(صفحه ۲۷۶ کتاب درسی)**

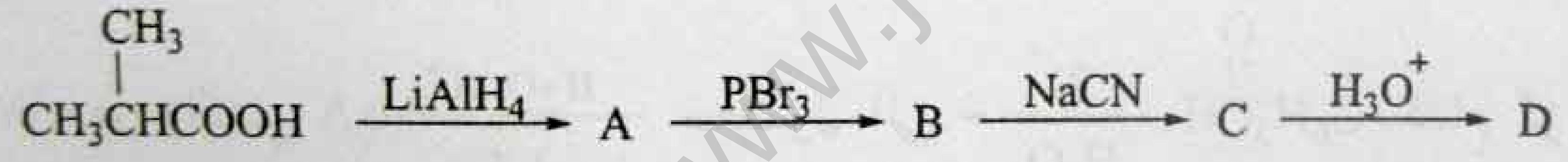
الف) فقط الف ب) فقط ب ج) فقط ج

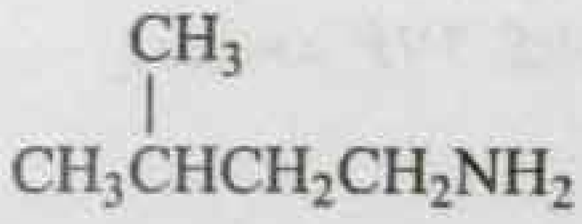
پاسخ:

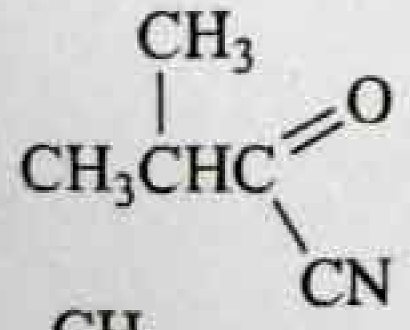
گزینه ج

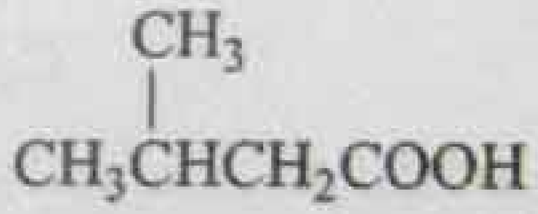


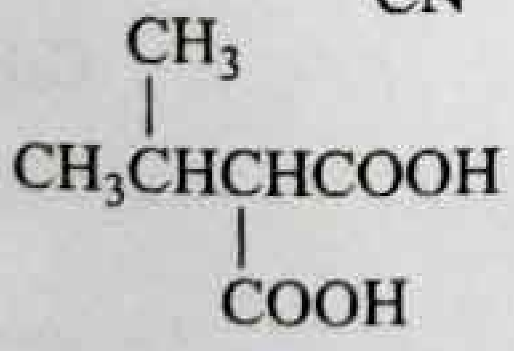
۱۹- محصول D ، واکنش‌های متوالی زیر کدام گزینه است؟ (صفحه ۲۷۷ کتاب درسی)



الف) 

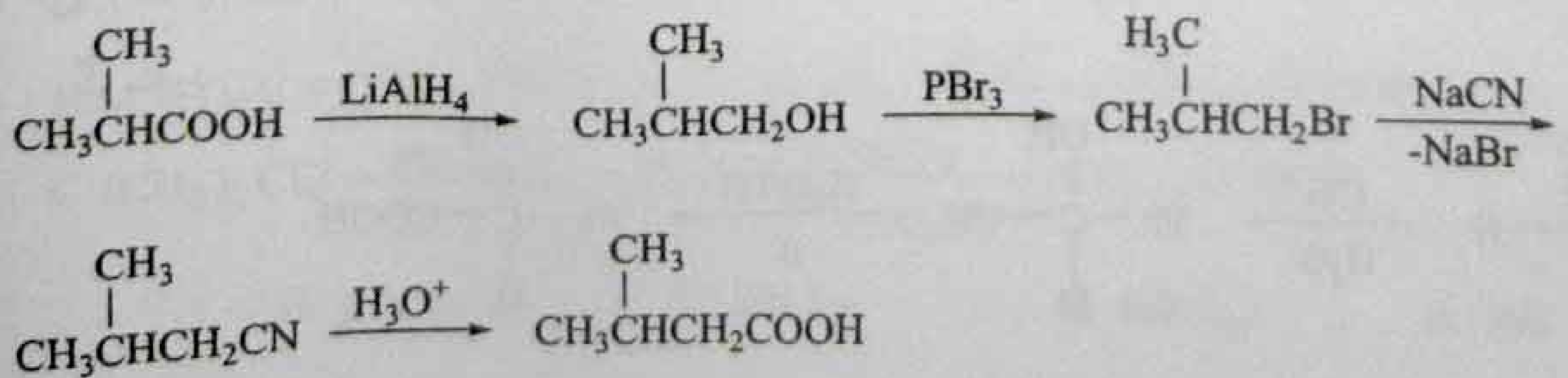
ب) 

ج) 

د) 

پاسخ:

گزینه ج



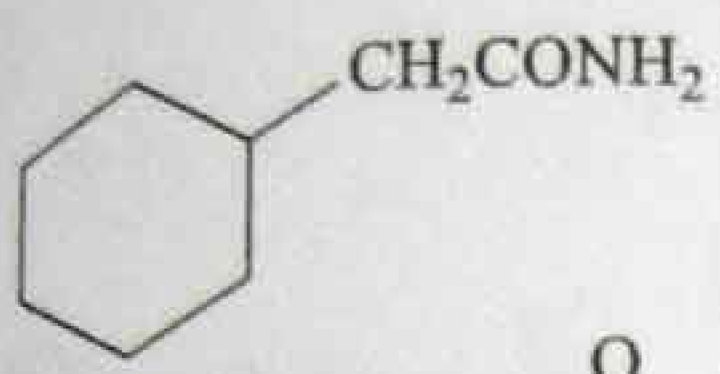
www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

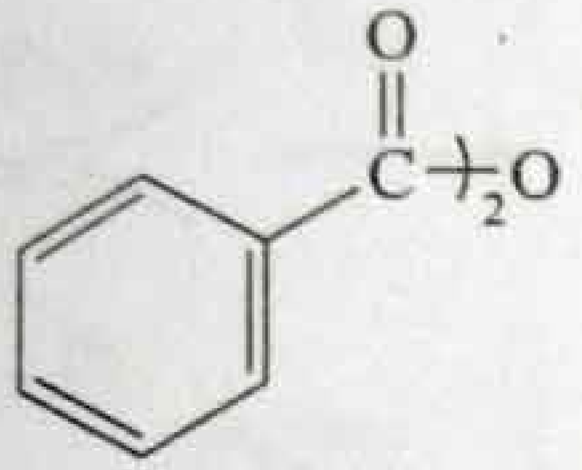
خودآزمایی‌های فصل هفتم

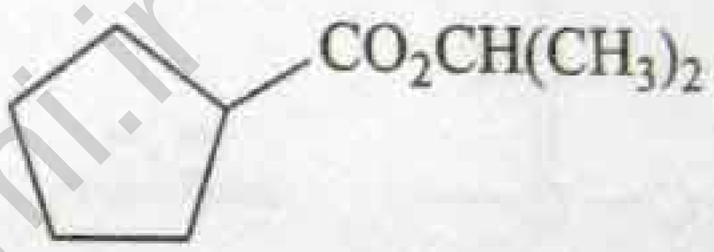
۱- اسامی IUPAC هر یک از ترکیبات زیر را بنویسید. (صفحه ۲۸۹ کتاب درسی)

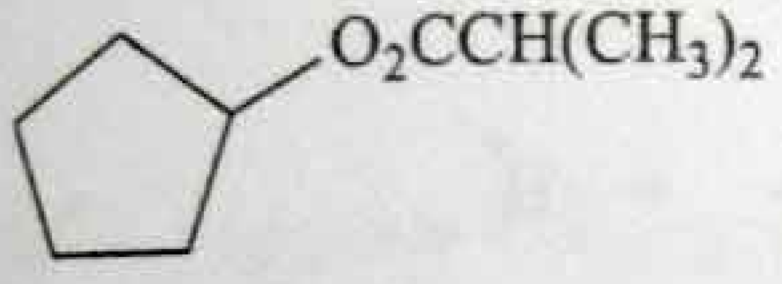
الف) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COCl$

ب)


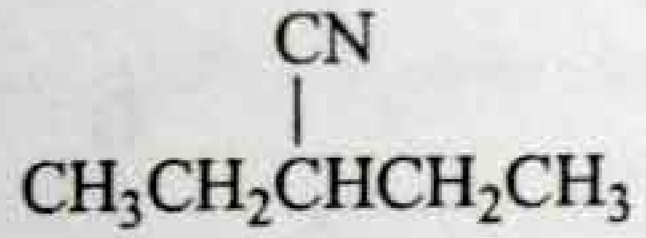
ج) $CH_3CH_2CH(CH_3)CN$

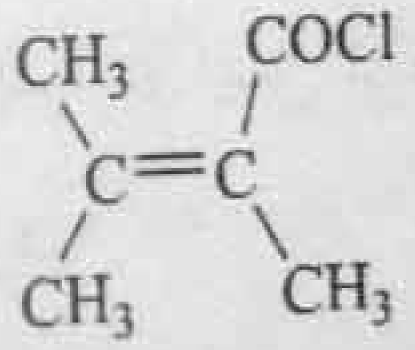
د)


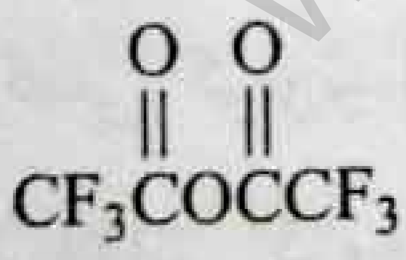
هـ)


و)


ز) $H_2C{=}CHCH_2CH_2CONH_2$

ح)


ط)


ی)


پاسخ:

الف) ۴- متیل پنتانوییل کلرید

ب) سیکلوهگزیل استامید

ج) ۲- متیل بوتان نیتریل

د) بنزوئیل انیدرید

هـ) ایزوپروپیل سیکلوپنتان کربوکسیلات

و) سیکلوپنتیل -۲- متیل پروپنتوآت

ز) ۴- پنتن آمید

ح) ۲- اتیل بوتان نیتریل

ط) ۲، ۳- دی‌متیل -۲- بوتنومیل کلرید

ی) تری فلورواستیک انیدرید

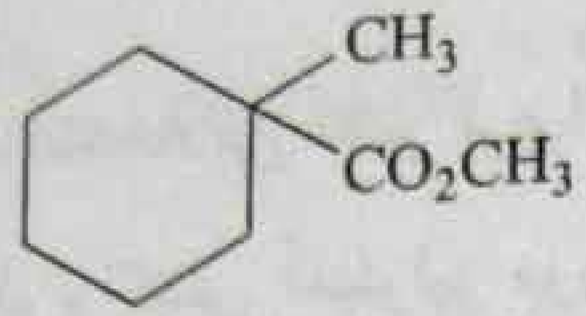
www.jamshimi.ir

۲- اسامی ساختمان‌های الف تا د درست نیستند. نام صحیح هر کدام را بنویسید.
(صفحه ۲۸۹ کتاب درسی)

الف) $CH_3CH_2CH{=}CHCN$
۱- پنتن نیتریل

ب) $CH_3CH_2CH_2CONHCH_3$
متیل بوتان آمید

ج) $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)COCl$
۲، ۴- متیل پنتانوئیل کلرید

د) 
متیل-۲- متیل سیکلوهگزان کربوکسیلات

پاسخ:

الف) ۲- پنتن نیتریل

ب) N- متیل بوتان آمید

ج) ۲، ۴- دی‌متیل پنتانوییل کلرید

د) **متیل -۱- متیل سیکلوهگزان ـ کربوکسیلات**

۳- هر دسته از ترکیبات زیر را برحسب فعالیت آن‌ها در واکنش استخلاف هسته‌دوستی آسیل مرتب کنید: **(صفحه ۲۸۹ کتاب درسی)**

الف) $CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$ ، $CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH_3$ ، $CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2$

ب) $CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH_3$ ، $CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH_2CCl_3$ ، $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH(CF_3)_2$

پاسخ:

الف) $CH_3COCl > CH_3CO_2CH_3 > CH_3CONH_2$

ب) $CH_3CO_2CH(CF_3)_2 > CH_3CO_2CH_2CCl_3 > CH_3CO_2CH_3$

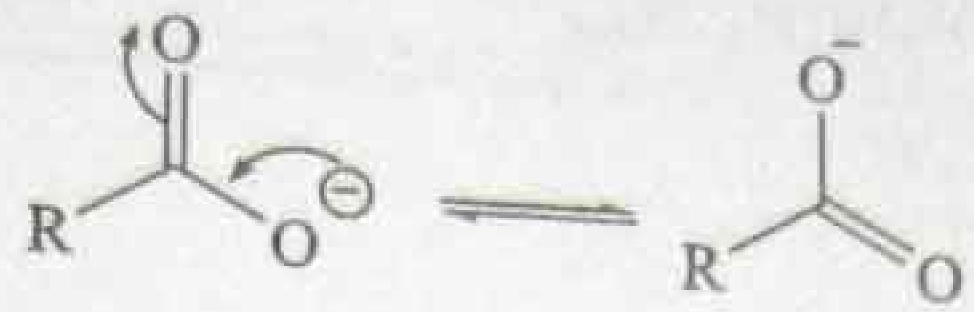
۴- چرا از نظر واکنش‌های افزایش هسته‌دوستی، فعالیت آنیون‌های کربوکسیلات، $RCOO^-$، از خود کربوکسیلیک اسیدها کمتر است؟ **(صفحه ۳۰۰ کتاب درسی)**

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

پاسخ:

به علت پدیده رزونانسی: خصلت عامل کربونیلی توسط رزونانس کمتر می‌شود.



۵- آمین‌های سه استخلافی نظیر تری‌اتیل آمین را می‌توان به جای NaOH برای خنثی کردن HCl در طول واکنش آمینولیز مورد استفاده قرار داد. چرا تری اتیل آمین با اسیدکلریدها، آمید تولید نمی‌کند؟ (صفحه ۳۰۴ کتاب درسی)

پاسخ:

از آنجایی که تری‌اتیل آمین فاقد پروتون N−H است، در حالت واسطه چهاروجهی نمی‌تواند پروتون از دست بدهد. بنابراین آمید تشکیل نمی‌شود.

۶- بنابر گزارش‌های مندرج در مجلات علمی شیمی، کتون‌ها را می‌توان به‌وسیله واکنش اسیدکلریدها با یک اکی‌والان واکنشگر گرینیارد تهیه کرد. اما به نظر می‌رسد که باید واکنشگر گرینیارد را به آهستگی به محلولی از اسید کلرید اضافه کرد نه برعکس. با توجه به آگاهی‌های خودتان از فعالیت نسبی کتون‌ها و آلدهیدها این مسئله را چگونه توجیه می‌کنید؟ (صفحه ۳۰۷ کتاب درسی)

پاسخ:

اسید کلریدها از کتون‌ها فعال‌ترند و در واکنش با واکنشگر گرینیارد ارجحیت دارند. اما چنانچه مقدار واکنشگر گرینیارد زیاد باشد کتون نیز واکنش می‌دهد.

۷- چرا یک اکی‌والان باز (سدیم هیدروکسید) برای واکنش یک اکی‌والان آمین و یک اکی‌والان انیدرید کافی است؟ (صفحه ۳۰۹ کتاب درسی)

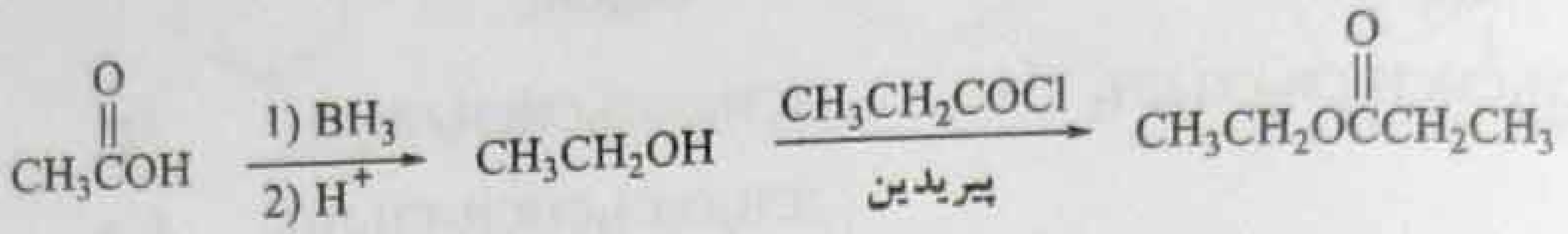
پاسخ:

محصول جانبی، یعنی کربوکسیلیک اسید، باید به وسیله یک باز به دام انداخته شود و این عمل با افزایش باز عملی می‌گردد. درنتیجه از پروتون‌دارشدن آمین اولیه جلوگیری می‌شود.

www.jamshimi.ir

۸- اتیل‌پروپانوات نشان‌دارشده با ^{18}O که در مطالعه مکانیسمی توسط کورسانو مورد استفاده قرار گرفت. چگونه سنتز می‌شود؟ فرض کنید استیک اسید نشان‌دارشده با ^{18}O تنها منبع اکسیژن‌دار ایزوتروپی است که در دسترس شما می‌باشد. (صفحه ۳۱۲ کتاب درسی)

پاسخ:



۹- هیدرولیز قلیایی استرها برگشت‌ناپذیر است درحالی‌که هیدرولیز اسیدی آن‌ها برگشت‌پذیر می‌باشد، در این مورد توضیح دهید. (صفحه ۳۱۲ کتاب درسی)

پاسخ:

در اثر هیدرولیز قلیایی، آنیون کربوکسیلات تشکیل می‌شود که نمی‌تواند مورد حمله هسته‌دوستی قرار گیرد. اما هیدرولیز اسیدی سبب تشکیل کربوکسیلیک اسید می‌شود که می‌تواند واکنش معکوس (واکنش استری شدن) را انجام می‌دهد.

۱۰-استواستات در اثر واکنش با یون اتوکسید در دمای اتاق، به α و α- دی‌متیل استواستات تبدیل می‌شود، اما اتیل استواستات در دمای بالاتر از $150^{\circ}C$ می‌شکنند، چرا؟ دلیل آن را توضیح دهید. (صفحه ۳۱۸ کتاب درسی)

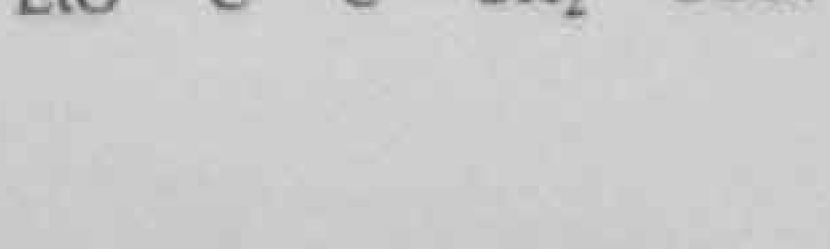
پاسخ:

اتیل استو استات در اثر باز، آنیون پایدار تشکیل می‌دهد، اما اتیل α و α-دی‌متیل استراستات نمی‌تواند آنیون تشکیل دهد.

۱۱-آیا دی‌اتیل اگزالات، $C_2H_5O_2CCO_2C_2H_5$، در واکنش‌های کلیزن مخلوط با بهره مناسب شرکت می‌کنند؟ در این مورد توضیح دهید. محصول واکنش کلیزن مخلوط اتیل استات با دی‌اتیل اگزالات چیست؟ (صفحه ۳۱۹ کتاب درسی)

پاسخ:

دی اتیل اگزالات هیدروژن اسیدی ندارد پس در واکنش‌های تراکمی کلایزن شرکت نمی‌کند.



www.jamshimi.ir

۱۲- چگونه هر یک از ترکیبات زیر را از طریق واکنش مایکل می‌توان تهیه کرد؟

(صفحه ۳۲۲ کتاب درسی)

الف) $CH_3C(=O)CH(CO_2CH_3)CH_2CH_2COC_6H_5$

ب) $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_3$

ج) $(CH_3O_2C)_2CHCH_2CH_2CN$

د) $CH_3CH(NO_2)CH_2CH_2CO_2CH_3$

هـ) $(CH_3O_2C)_2CHCH_2CH_2NO_2$

پاسخ:

الف) $CH_3COCH_2COOCH_3 + H_2C = CHCOPh$

ب) $CH_3COCH_2CO_2CH_2CH_3 + H_2C = CHCOCH_3$ و سپس H_3O^+ و حرارت

ج) $CH_3(CO_2CH_3)_2 + H_2C = CHCN$

د) $CH_3CH_2NO_2 + H_2C = CHCO_2CH_3$

هـ) $CH_2(CO_2CH_3)_2 + H_2C = CHNO_2$

۱۳- در مواردی که کتون دارای هیدروژن اسیدی است (مانند β- کتواسترها یا β- دی‌کتون‌ها) واکنش مایکل به بهترین نحو انجام می‌شود. البته از مونوکتون‌ها نیز می‌توان استفاده کرد، اما در این موارد بهره واکنش به طور کلی کم است. دلیل این تفاوت را شرح دهید. (راهنمایی: در هر دو حالت فعالیت نسبی مواد اولیه نسبت به محصولات را باید مورد توجه قرار دهید.)

(صفحه ۳۲۲ کتاب درسی)

پاسخ:

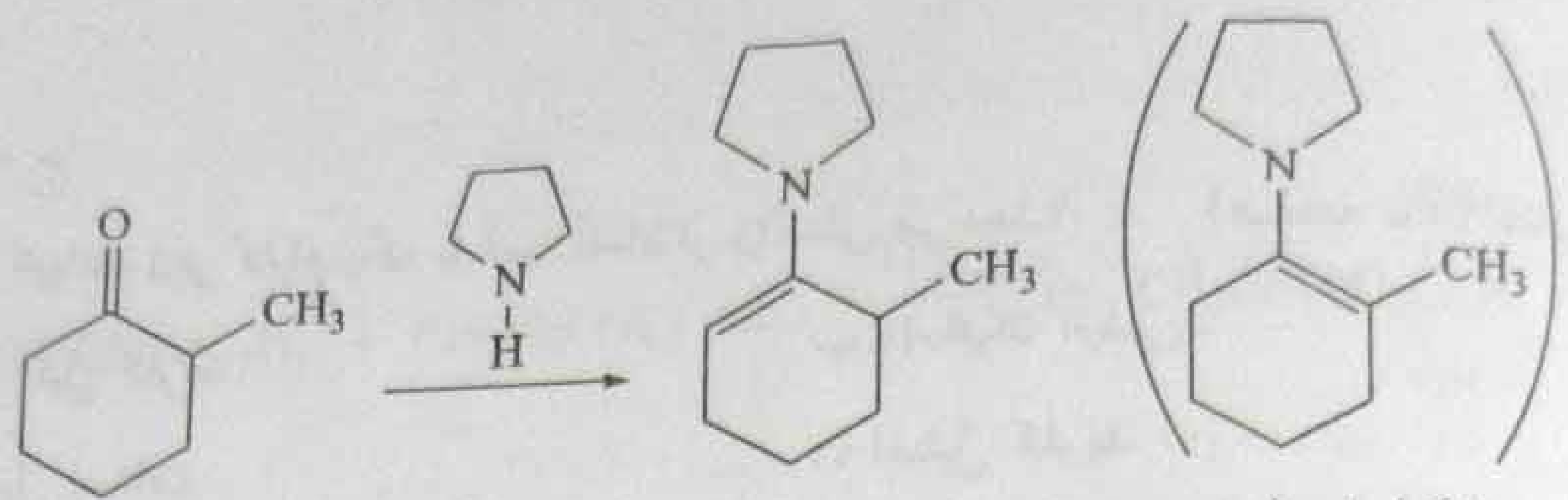
وقتی منوکتون مورد استفاده قرار می‌گیرد، محصول از نظر فعالیت مشابه ماده اولیه است. و امکان دارد که در مرحله بعد محصول وارد واکنش شود در ضمن در منو کتون امکان انجام واکنش آلدول وجود دارد.

۱۴- وقتی ۲- متیل سیکلوهگزانون به انامین پیرولیدین تبدیل می‌شود، به جای تشکیل محصول دارای پیوند دوگانه در موقعیت استخلاف شده، محصول دارای پیوند دوگانه در موقعیت استخلاف نشده تولید می‌شود. با ساختن مدل مولکولی هر دو محصول ممکن، دلیل تشکیل محصول مشاهده شده را بنویسید.

(صفحه ۳۲۴ کتاب درسی)

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir



تشکیل نمی‌شود

پاسخ:

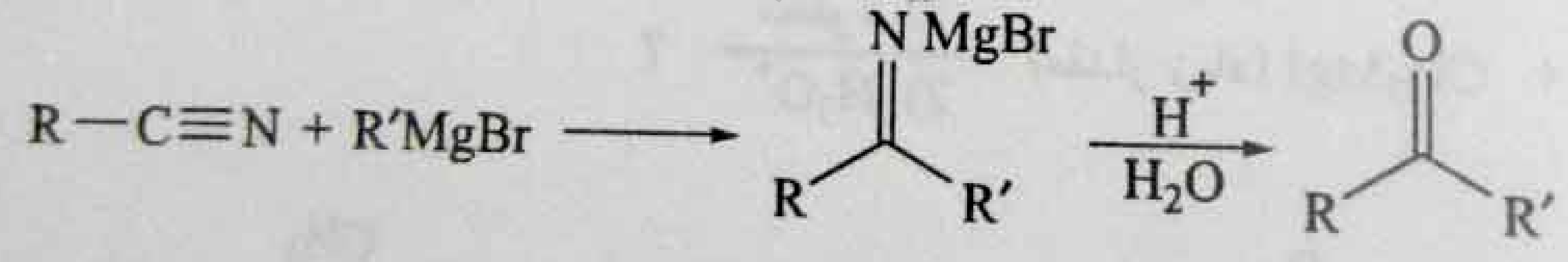
به دلیل ممانعت فضایی پروتون‌ها با گروه متیل

۱۵- در واکنش افزایش واکنشگر گرینیارد به نیتریل‌ها فقط یک اکی‌والان واکنشگر مصرف می‌شود. دلیل آن چیست؟ چرا اکی‌والان دوم واکنشگر گرینیارد به آنیون ایمین اضافه نمی‌شود؟ (صفحه ۳۳۵ کتاب درسی)

www.jamshimi.ir

پاسخ:

ابتدا آنیون ایمین که دارای بار منفی است تشکیل می‌شود و به همین دلیل مورد حمله هسته‌دوستی که دارای الکترون و بار منفی است قرار نمی‌گیرد.



۱۶- کدام گزینه در مورد واکنش استری شدن استیک اسید به وسیله اتانول درست است؟ (صفحه ۳۳۵ کتاب درسی)

الف) الکل به یون کربوکسیلات حمله می‌کند.

ب) الکل به استر پروتون دار حمله می‌کند.

ج) الکل به اسید پروتون‌دار حمله می‌کند.

د) اسید به الکل پروتون‌دار حمله می‌کند.

www.jamshimi.ir

پاسخ:

گزینه ج

۱۷- از ترکیبات زیر کدام یک با آب آسان‌تر واکنش می‌دهد؟ **(صفحه ۳۳۵ کتاب درسی)**

الف) اتیل کلرید **ب) استیک انیدرید**

ج) اتیل استات **د) استیل کلرید**

پاسخ:

گزینه د

۱۸- در کدام یک از واکنش‌های زیر استیک انیدرید در واکنش شرکت نمی‌کند؟
(صفحه ۳۳۵ کتاب درسی)

الف) $(CH_3CO)_2O + R_2NH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NR_2 + CH_3COOH$

ب) $(CH_3CO)_2O + ROH \longrightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$

ج) $(CH_3CO)_2O + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3COC_6H_5 + CH_3COOH$

د) $(CH_3CO)_2O + NaCl \longrightarrow CH_3COCl + CH_3COONa$

پاسخ:

گزینه د

۱۹- محصول عمده واکنش زیر چیست؟ **(صفحه ۳۳۶ کتاب درسی)**

$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 + CH_3MgI$ (مقدار زیاد) $\xrightarrow[\text{2) } H_3O^+]{\text{1) مخلوط}}$?

الف) $CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_3$

ب) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

ج) $CH_3CH_2CH(CH_3)COOC_2H_5$

د) $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$

هـ) $CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)OC_2H_5$

www.jamshimi.ir

پاسخ:

گزینه الف

$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 + CH_3MgI\ (\text{مقدار زیاد}) \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ \text{مخلوط}} CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH_3$$

۲۰-برای هیدرولیز اتیل استات نشان‌دار شده با ^{18}O ، کدام گزینه پاسخ درست است؟

(صفحه ۳۳۶ کتاب درسی)

$$CH_3C(=O)-{}^{18}OCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ OH^-} ?$$

الف) $CH_3C(=O)-{}^{18}OH + CH_3CH_2OH + H_2O$

ب) $CH_3C(=O)-OH + CH_3CH_2{}^{18}OH + H_2O$

ج) $CH_3C(=O)OH + CH_3CH_2OH + H_2{}^{18}O$

د) $CH_3C(={}^{18}O)OH + CH_3CH_2OH + H_2O$

پاسخ:

گزینه ب

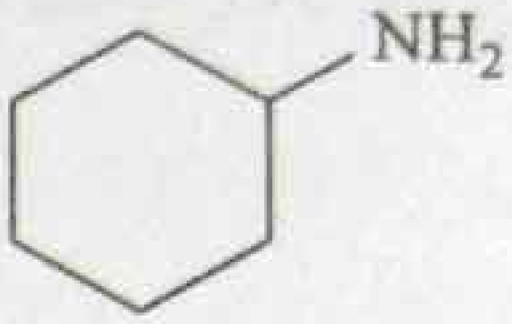
$$CH_3C(=O)-{}^{18}OCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ OH^-} CH_3C(=O)-OH + CH_3CH_2{}^{18}OH + H_2O$$

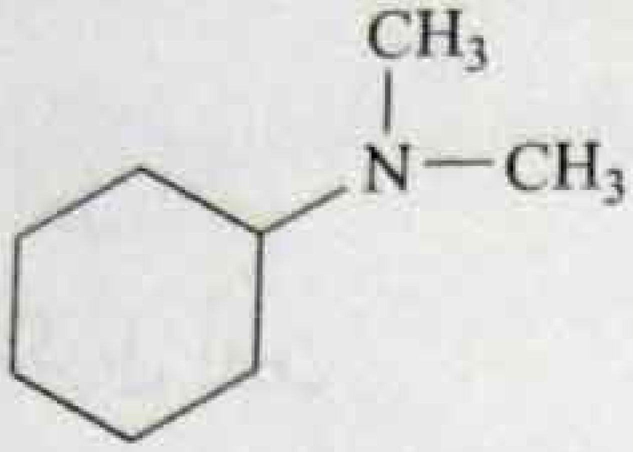
www.jamshimi.ir

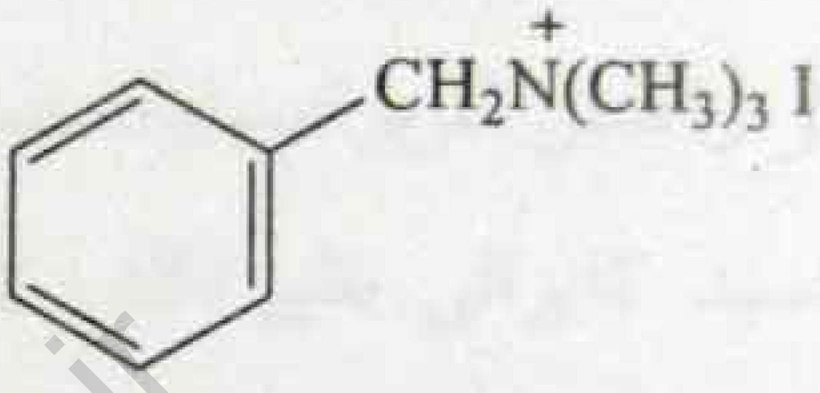
www.jamshimi.ir

خودآزمایی‌های فصل هشتم

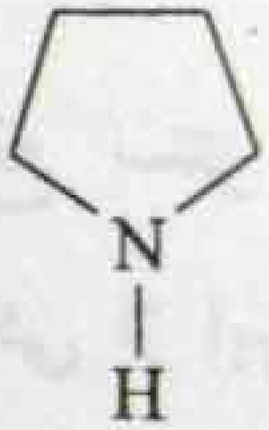
۱- در ترکیبات زیر نوع آمین را مشخص کنید. **(صفحه ۳۸۹ کتاب درسی)**

الف) 

ب) 

ج) 

د) $[(CH_3)_2CH]_2NH$

هـ) 

پاسخ:

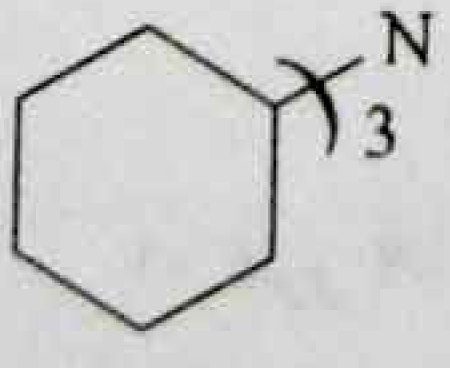
الف) نوع اول ب) نوع سوم ج) نوع چهارم

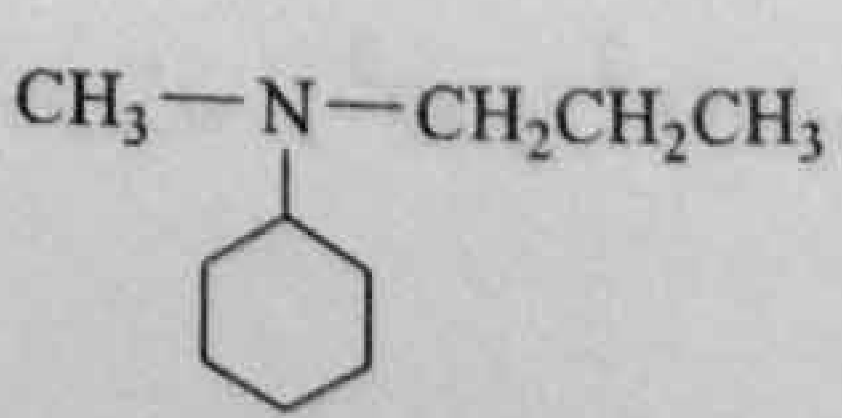
د) نوع دوم هـ) نوع دوم

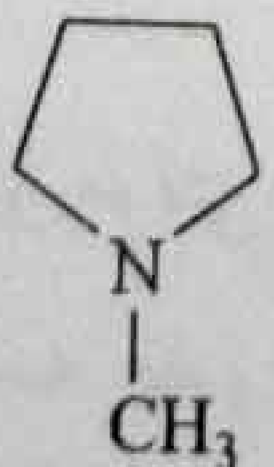
۲- هر یک از ترکیبات زیر را مطابق قواعد IUPAC نامگذاری کنید.

(صفحه ۳۹۱ کتاب درسی)

الف) $CH_3NHCH_2CH_3$

ب) 

ج) 

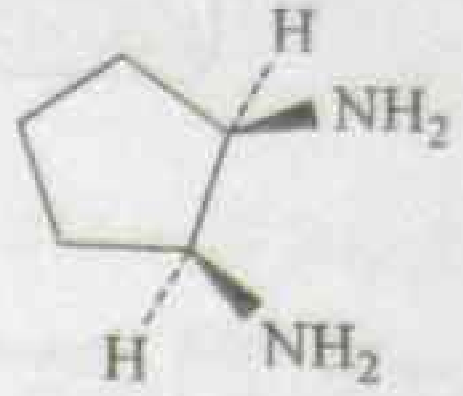
د) 

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

و) $H_2NCH_2CH_2CH(CH_3)NH_2$

هـ) $[(CH_3)_2CH]_2NH$

ز) 

پاسخ:

الف) N – متیل اتیل آمین

ب) تری سیکلوهگزیل آمین

ج) N – متیل N – پروپیل سیکلوهگزیل آمین

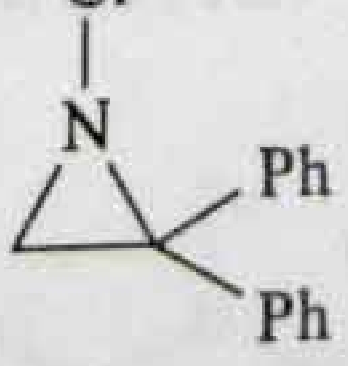
د) N – متیل پیرولیدین

هـ) دی ایزوپروپیل آمین

و) ۱، ۳– بوتان دی‌آمین

ز) سیس ۱، ۲– سیکلوپنتان دی‌آمین

۳- اگر چه سد انرژی وارونه شدن نیتروژن آنقدر پایین است که مانع سنتز یک فرم انانتیومتری از یک آمین کایرال می‌گردد. اما استثنایی نیز وجود دارد. یکی از این استثناها (+)-۱- کلرو -۲ و ۲- دی‌فنیل آزیدین است. این ترکیب به طور خالص تهیه شده و فعال نوری است و در صفر درجه تا چند ساعت پایدار است. این پایداری غیرعادی را توجیه کنید. (صفحه ۳۹۳ کتاب درسی)



۱- کلرو ۲- و ۲- دی فنیل آزیریدین

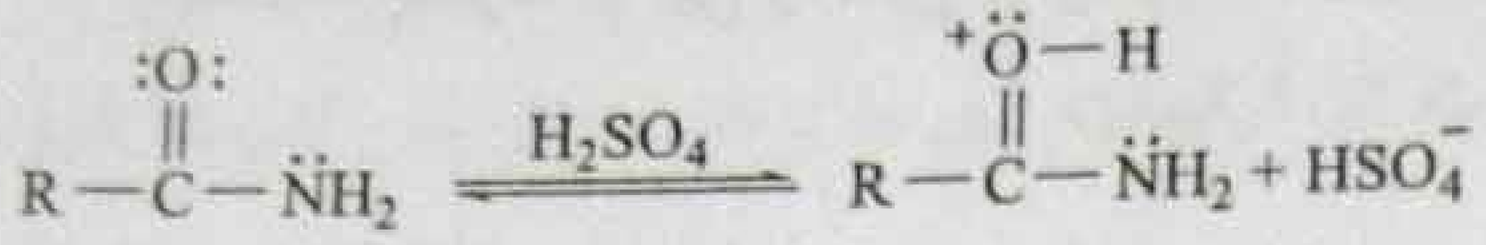
پاسخ:

وارونه شدن هرمی یعنی تغییر موقتی هیبریداسیون اتم نیتروژن از sp^3 به sp^2، این پدیده باعث افزایش فشار در حلقه سه عضوی می‌شود.

www.jamshimi.ir

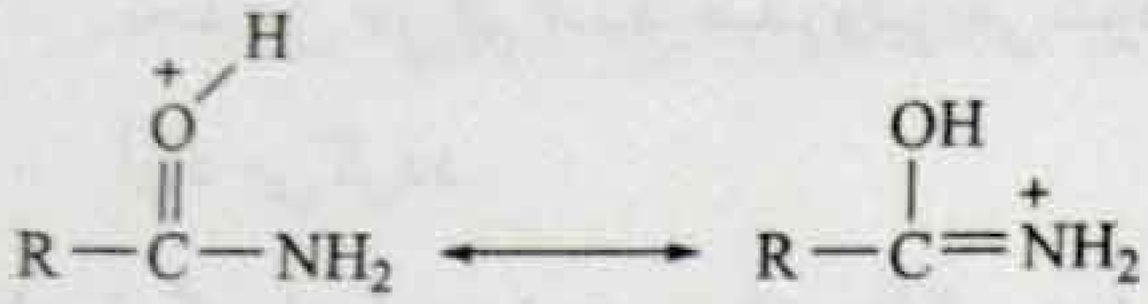
www.jamshimi.ir

۴- در واقع، در آمیدها پروتون‌دار شدن به جای نیتروژن روی اکسیژن انجام می‌شود، آیا می‌توانید علت آن را توضیح دهید. **(صفحه ۳۹۸ کتاب درسی)**



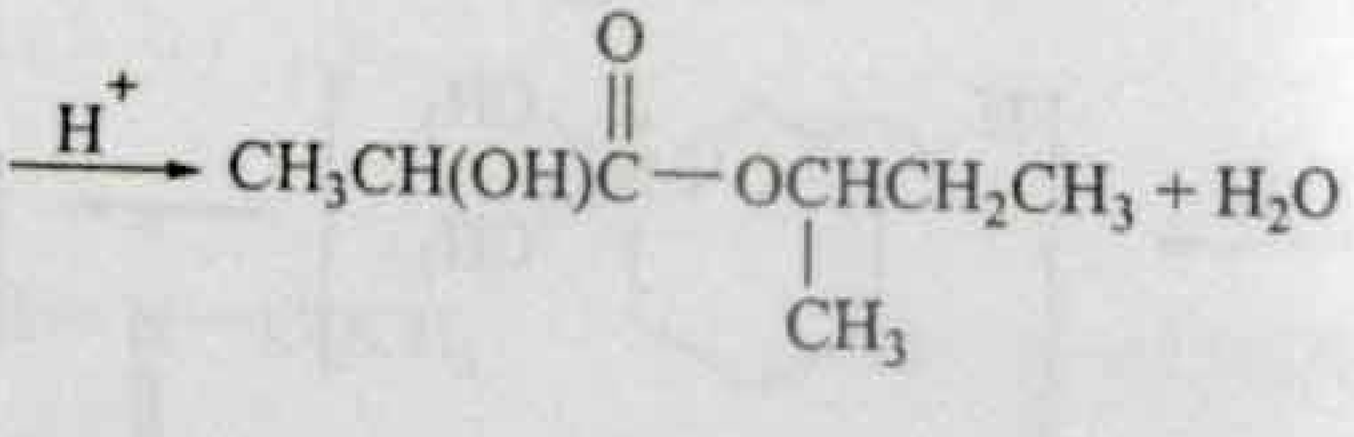
پاسخ:

در اثر پروتون‌دار شدن اکسیژن در آمیدها نیز فرم‌های رزونانسی امکان‌پذیر است.



۵- در اثر واکنش کربوکسیلیک اسیدها با الکل‌ها در شرایط مناسب، استر تولید می‌شود. حال اگر اسید کایرالی نظیر (S)- لاکتیک اسید با الکل کایرال نظیر (R)-۲- بوتانول واکنش دهد. شیمی فضایی دو مرکز کایرال محصول چیست؟ فرم فیشر محصول را رسم نمایید.
(صفحه ۴۰۱ کتاب درسی)

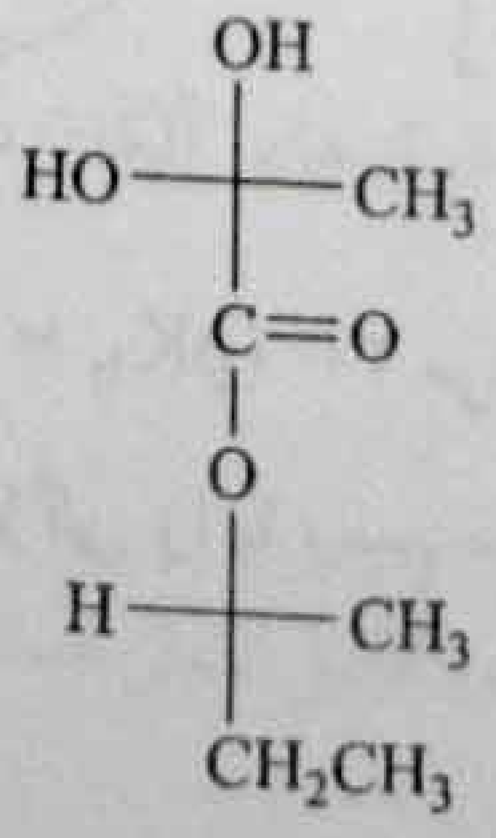
$$(S)-CH_3CH(OH)CO_2H + (R)-CH_3CH_2CH(OH)CH_3$$



www.jamshimi.ir

پاسخ:

واکنش بین دو جزء کایرال همیشه به تشکیل محصولات کایرال می‌انجامد. فرم فیشر محصول بصورت زیر است.



www.jamshimi.ir

۶- چنانچه لاکتیک اسید راسمیک، با (S)-۲- بوتانول واکنش دهد، استر تشکیل می‌شود. شیمی فضایی محصول (یا محصولات) چیست؟ نسبت یک محصول به محصول دیگر چیست؟ چگونه از این واکنش برای جداسازی (±) لاکتیک اسید می‌توان استفاده کرد؟
(صفحه ۴۰۱ کتاب درسی)

پاسخ:

چون واکنش بین مخلوط اسید راسمیک با الکل کایرال انجام شده است مخلوط دیاستریومری تشکیل می‌شود و دو محصول دیاسترومر هستند. هر دیاسترومر پس از تخلیص در اثر اسید هیدرولیز می‌شود و در نتیجه لاکتیک اسید به صورت انانتیومر خالص آزاد می‌گردد.

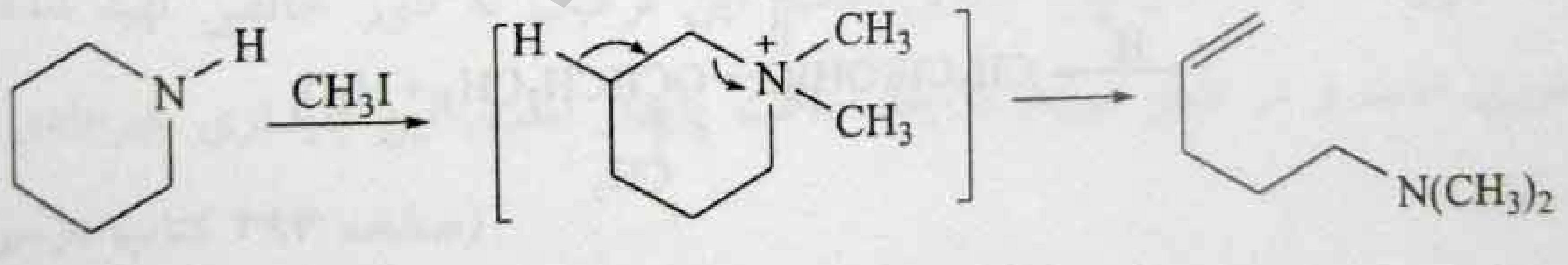
۷- نمک آمونیوم نوع چهارم آلیل بنزن متیل فنیل آمونیوم یدید را می‌توان به صورت دو انانتیومر جدا کرد. دلیل آن را بنویسید. **(صفحه ۴۱۳ کتاب درسی)**

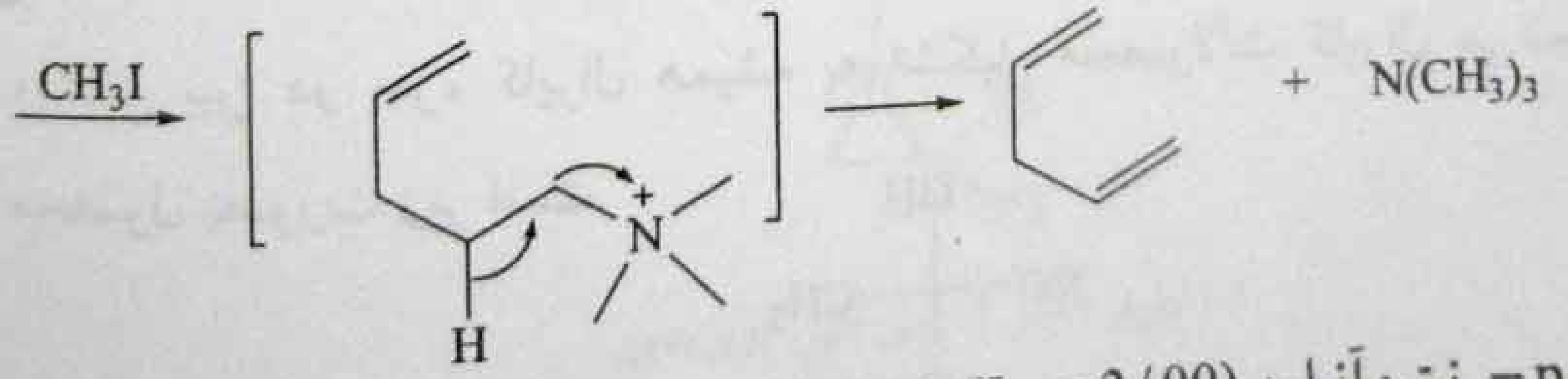
پاسخ:

نمک‌های آمونیوم نوع چهارم، R_4N^+، کایرال هستند و امکان وارونه شدن برای آن‌ها وجود ندارد.

۸- در اثر واکنش حذف هافمن در یک آمین حلقوی نظیر پی‌پریدین چه محصولی به دست می‌آید؟ فرمول‌های تمام مراحل را بنویسید. **(صفحه ۴۱۵ کتاب درسی)**

پاسخ:





۹- قدرت بازی p- نیتروآنیلین ($pK_b = 3/00$) ۳۰ مرتبه از قدرت بازی m- نیترو آنیلین ($pK_b = 1/15$) کمتر است. این ویژگی را با رسم ساختمان‌های رزونانسی توجیه کنید.
(صفحه ۴۲۵ کتاب درسی)

www.jamshimi.ir

پاسخ:

زوج الکترون تنهای پارانیتروآنیلین به وسیله گروه نیترو نامستقر می‌شود و بنابراین برای برقراری پیوند با اسید کمتر قابل دسترس است.

۱۰-بدون مراجعه به جدول ۸-۳ هر دسته از ترکیبات زیر را برحسب افزایش قدرت بازی مرتب کنید:
(صفحه ۴۲۵ کتاب درسی)

الف) p− نیتروانیلین، p− آمینوبنز آلدهید، p− برموآنیلین

ب) p− کلروانیلین p− آمینو استوفنون، p− متیل آنیلین

ج) p− (تری فلورومتیل) آنیلین p− متیل آنیلین p− (فلوئورو متیل) آنیلین

پاسخ:

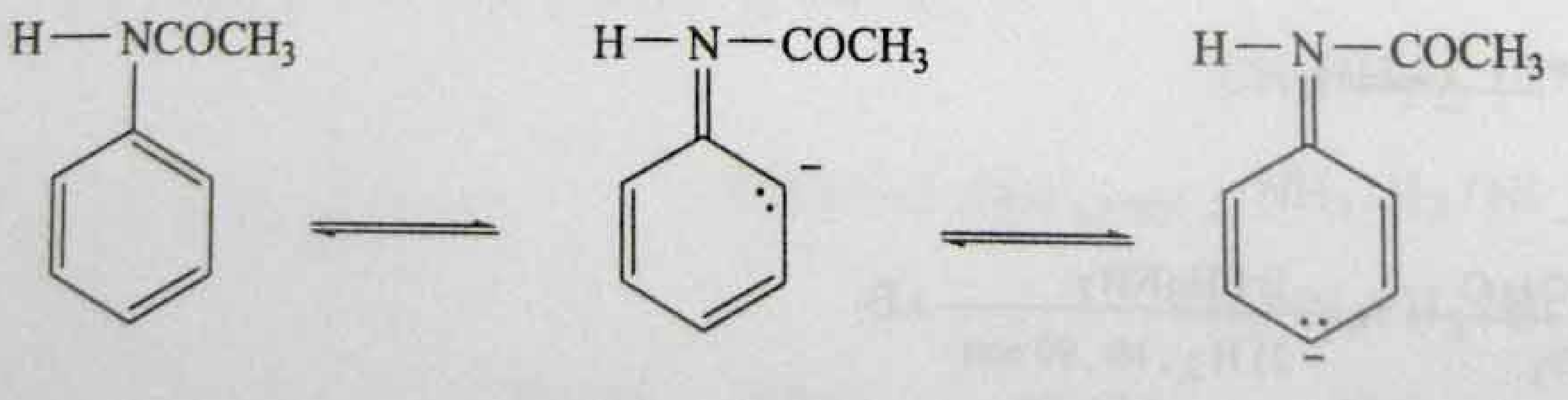
الف) p− نیتروآنیلین <p− آمینوبنز آلدهید <p− برموآنیلین

ب) p− آمینواستوفنون <p− کلروآنیلین <p− متیل آنیلین

ج) p− (تری فلورومتیل) آنیلین< p− (فلورومتیل) آنیلین < p− متیل آنیلین

۱۱-با رسم ساختمان‌های رزونانسی، چگونگی به اشتراک گذاشته شدن زوج الکترون تنهای نیتروژن در حلقه آروماتیک را نشان دهید و در مورد اثر هدایت کنندگی ارتو و پارای استخلاف آمید و (NHCOR−) توضیح دهید. **(صفحه ۴۳۰ کتاب درسی)**

پاسخ:



۱۲-چرا نمک‌های آرن دی آزونیوم از نمک‌های آلکان دی آزونیوم پایدارترند؟
(صفحه ۴۳۵ کتاب درسی)

پاسخ:

پایداری کاتیون‌های آریل ازکاتیون‌های آلکیل کمتر است. در نتیجه تمایلی به تجزیه شدن ندارد.

www.jamshimi.ir

۱۳- کدام یک از واکنش‌های زیر به تشکیل آمید منجر نمی‌شود؟ (صفحه ۴۴۱ کتاب درسی)

الف) $C_6H_5COCl + Et_3N \longrightarrow$

ب) $(CH_3CO)_2O + C_6H_5NH_2 \longrightarrow$

ج) $ClCH_2COOC_2H_5 + NH_3(aq.) \longrightarrow$

د) $C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3NH_2 \longrightarrow$

پاسخ:

گزینه (الف) چون تری اتیل آمین هیدروژن ندارد که بعد از واکنش با استیل کلرید جدا شود.

۱۴- در زوج ترکیب‌های زیر

الف) $CH_3CH_2NH_2$ ب) $FCH_2CH_2NH_2$

ج) $(CH_3CH_2)_2NH$ د) $CH_3CH_2NH_2$

کدام گزینه مربوط به باز قوی‌تر است؟ (صفحه ۴۴۱ کتاب درسی)

الف) الف و ج ب) الف و د ج) ب و ج د) ب و د

پاسخ:

گزینه الف

هرچه جفت الکترون‌های نیتروژن آزادتر باشند ترکیب باز قوی‌تری بوده و توانایی گرفتن پروتون در آن افزایش پیدا می‌کند.

۱۵- کدام گزینه در واکنش‌های متوالی زیر برای محصول **B** درست است؟

(صفحه ۴۴۱ کتاب درسی)

$$\text{بنزن} \xrightarrow[AlCl_3]{(CH_3CO)_2O} A \xrightarrow[2)\ H_2,\ Ni,\ 90\ atm]{1)\ CH_3NH_2} B$$

الف) $C_6H_5NHC(=O)CH_3$ ب) $C_6H_5CH_2NHCH_3$

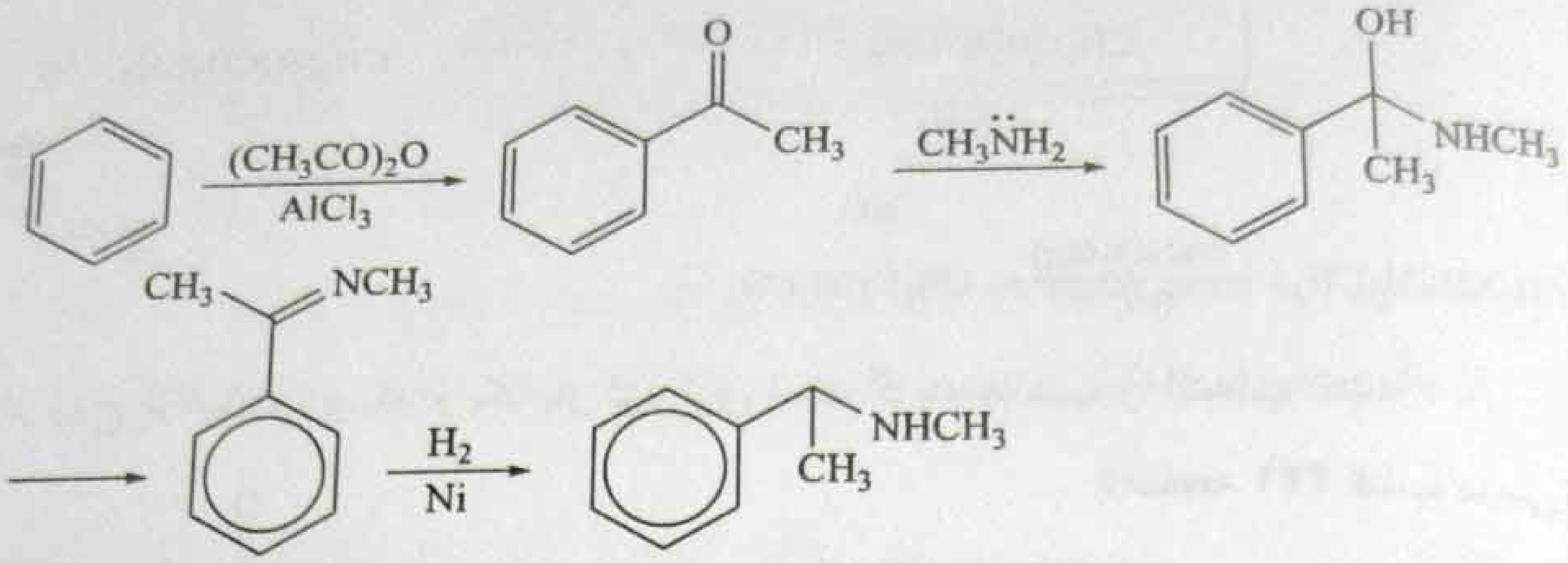
ج) $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$ د) $C_6H_5CH(CH_3)NHCH_3$

www.jamshimi.ir

www.jamshimi.ir

پاسخ:

گزینه د



۱۶-کدام یک از آمین‌های زیر را به روش گابریل می‌توان سنتز کرد؟ گزینه درست را انتخاب نمایید. (۱. ۱- متیل بوتیل آمین ۲. سیکلوهگزیل آمین ۳. N- متیل ایزوبوتیل آمین)

(صفحه ۴۴۱ کتاب درسی)

الف) فقط ۱ ب) فقط ۲ ج) فقط ۳ د) فقط ۱ و ۲

پاسخ:

گزینه د آمین‌های نوع اول با این روش سنتز می‌شوند.

۱۷-واکنش زیر را با انتخاب گزینه درست برای واکنشگر مناسب انتخاب کنید.

(صفحه ۴۴۱ کتاب درسی)

$CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NHCH_3$

الف) HBr و سپس CH_3NH_2

ب) کاتالیزور $NH_3/H_2/Ni$ و سپس مقدار زیاد CH_3I

ج) کاتالیزور $CH_3NH_2/H_2/Ni$

د) $LiAlH_4$ سپس HBr ، و بعد NaCN و سپس کاتالیزور H_2/Ni

پاسخ:

گزینه ج

۱۸-کدام یک از آمین‌های زیر با محلول آبی $NaNO_2$ در صفر درجه N- نیتروزوآمین می‌دهد؟

(صفحه ۴۴۲ کتاب درسی)

www.jamshimi.ir

الف) $CH_3CH_2NH_2$

ب) $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$

ج) $CH_3NHCH_2CH_3$

د) $CH_3CH_2N(CH_3)-CH_3$

پاسخ:

گزینه ج

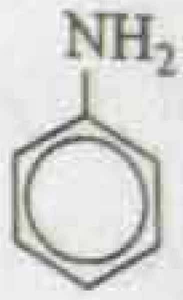
$$CH_3NHCH_2CH_3 \xrightarrow[0^\circ C]{NaNO_2(aq)} CH_3N(NO)CH_2CH_3$$

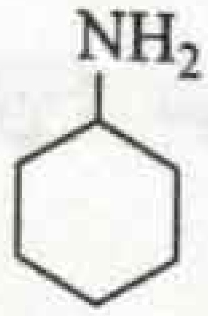
۱۹-از زوج ترکیبات زیر کدام یک باز قوی‌تری است گزینه مناسب را انتخاب کنید.

(صفحه ۴۴۲ کتاب درسی)

الف) $CH_3-C(=O)-NH_2$

ب) $CH_3CH_2NH_2$

ج) 

د) 

الف) الف و ج ب) الف و د ج) ب و ج د) ب و د

پاسخ:

گزینه د

۲۰-در واکنش‌های متوالی زیر کدام گزینه برای محصول A درست است؟

(صفحه ۴۴۲ کتاب درسی)

$$CH_3CH_2COOH + Br_2 \xrightarrow{PCl_3} \text{محصول آبی} \xrightarrow{NH_3} A$$

الف) $CH_3CH_2C(=O)NH_2$

ب) $CH_3CH(NH_2)COOH$

ج) $CH_3C(=NH)COOH$

د) $CH_2(NH_2)CH_2COOH$

پاسخ:

گزینه ب

$$CH_3CH_2COOH + Br_2 \xrightarrow{PCl_3} CH_3CH(Br)CO_2H \xrightarrow{NH_3} CH_3CH(NH_2)CO_2H$$

www.jamshimi.ir